

The D. H. Hill Library



North Carolina State College
QH324
A3
v.8



Date Due

10 0 '34

QH324 v.8 18410
A3
Abderhalden, Emil
Handbuch der biochemischen
arbeitsmethoden.

DATE	ISSUED TO

18410



HANDBUCH

DER

BIOCHEMISCHEN ARBEITSMETHODEN.

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR. EMIL ABDERHALDEN,

DIREKTOR DES PHYSIOLOGISCHEN INSTITUTES DER UNIVERSITÄT HALLE A. S.

ACHTER BAND.

BEARBEITET VON

Prof. Dr. **Emil Abderhalden**, Halle a. S. — Prof. Dr. **G. Barger**, London — Prof. Dr. **Viktor Grafe**, Wien — Dr. **Rudolf Hanslian**, Berlin — Dr. **Paul Hirsch**, Jena — Dr. **Richard Kempf**, Berlin-Dahlem — Prof. Dr. **August Krogh**, Kopenhagen — Reg.-Rat Prof. Dr. **E. Küster**, Dahlem — Dr. **Emil Löwi**, Wien — Prof. Dr. **R. Metzner**, Basel — Prof. Dr. **M. Nierenstein**, Bristol — Dr. **Emil Reiß**, Frankfurt a. M. — Dr. **P. Rona**, Berlin — Priv.-Doz. Dr. **R. Siebeck**, Heidelberg — Dr. **V. Vouk**, Zagreb (Agram) — Priv.-Doz. Dr. **Edgar Zunz**, Brüssel.

MIT 298 TEXTABBILDUNGEN UND 1 FARBIGEN TAFEL.

URBAN & SCHWARZENBERG

BERLIN — WIEN

N., FRIEDRICHSTRASSE 105b — I., MAXIMILIANSTRASSE 4

1915.

Alle Rechte, gleichfalls das Recht der Übersetzung in die russische Sprache vorbehalten.



Copyright, 1915, by Urban & Schwarzenberg, Berlin.

Vorwort.

Wieder geht ein Band der Biochemischen Arbeitsmethoden hinaus! Er umfaßt die verschiedenartigsten Gebiete. Teils sind frühere Mitteilungen ergänzt, teils handelt es sich um ganz neu aufgenommene Forschungsgebiete. Das Handbuch soll zwischen den verschiedensten Gebieten vermitteln und den einzelnen Forscher auf Methoden aufmerksam machen, die für seine spezielle Forschung anwendbar, ihm jedoch vielleicht nicht so vertraut sind, weil sie im Anschluß an ganz andere Fragestellungen zum Ausbau gelangt sind. Manche Forschung bleibt unvollkommen, weil das bearbeitete Problem von zu wenig Seiten aus zur Bearbeitung gekommen ist. Vermag das vorliegende Werk in dieser Richtung Lücken auszufüllen, dann ist eines seiner wesentlichsten Ziele erreicht.

Das Werk wird fortgesetzt. Mit dem zehnten Bande wird ein Generalregister über das ganze Handbuch zur Ausgabe gelangen.

Allen Herren Mitarbeitern sei für ihre freundliche Unterstützung des Werkes herzlich gedankt.

Halle a. d. S., den 15. November 1914.

Emil Abderhalden.

QH324
A3

18410



Inhaltsverzeichnis.



Berichtigungen.

Band VI, Seite 211.

Absatz 3: Bei den erwähnten Phosphinen (Methyl- und Dimethylphosphin) handelt es sich nicht um die Phosphorverbindungen, sondern um die mit denselben Namen belegten Acridinfarbstoffe der Formeln:

N
NH_2
CH_3
C
NH_2
Methylphosphin

N
NH_2
CH_3
CH_3
C
NH_2
Dimethylphosphin

Literaturzitat [4]) soll heißen „*Tappeiner* usw. Deutsches Archiv für klinische Medizin, 1896, S. 369".

Band VI, Seite 309, 9. Zeile von oben, statt $4·5 + 0·71$ soll es heißen: $4·5 \times 0·71$.
Seite 350 in der Tabelle der Reagentien, 8. Zeile von oben, ist zu setzen statt: Salzsäure verdünnt, Salpetersäure verdünnt.

Band VII, Seite 444, 19. Zeile von unten, statt: Normalsalzsäure $^1/_{10}$-Normalsalzsäure.



Eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes.

Von **G. Barger**, London.

Diese Methode, welche ich vor 9 Jahren[1]) beschrieben habe, fand anfangs wenig Beachtung; aber gerade in den letzten 2 oder 3 Jahren ist sie mehr und mehr, auch von Biochemikern, mit Erfolg angewandt worden. In der nachfolgenden Beschreibung sind auch die weiteren Erfahrungen, welche andere und ich selbst damit gemacht haben, berücksichtigt worden.

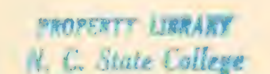
Die Methode ermöglicht einen genauen Vergleich der Dampfdrucke von Lösungen und beruht darauf, daß Tropfen, die man abwechselnd zwei Lösungen entnimmt, in einem geschlossenen Kapillarrohr mittelst eines Okularmikrometers gemessen werden; sind die Dampfdrucke nicht gleich, so findet eine isotherme Destillation statt, welche verursacht, daß die Tropfen mit niederem Dampfdruck sich allmählich auf Kosten der zwischen ihnen liegenden Tropfen mit höherem Dampfdruck vergrößern. Durch mehrere Versuche kann man also zwei Lösungen von bekannter Molekularkonzentration finden, zwischen welche die Molekularkonzentration der in Frage kommenden Lösung liegt, und falls der Gehalt der letzteren bekannt ist, kann man das unbekannte Molekulargewicht berechnen.

Lösungsmittel. Im Laufe der Zeit sind etwa zwei Dutzend verschiedene Flüssigkeiten angewandt worden. Diese brauchen weder einen konstanten Gefrierpunkt, noch einen konstanten Siedepunkt zu besitzen (nur müssen die zu vergleichenden Lösungen mit derselben Probe des Lösungsmittels hergestellt werden). Man kann also z. B. Petroläther, verdünnten Alkohol und Terpentinöl ebenso gut wie reine Flüssigkeiten benutzen und vor allem auch Pyridin; letzteres ist für viele Substanzen ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, das aber für Siedepunktsmessungen nur schwierig zu reinigen ist.

Das Einfüllen der Röhrchen macht mit unter 50° siedenden Lösungsmitteln Schwierigkeiten und ist mit ätherischen Lösungen noch eben mög-

---

[1]) *G. Barger*, A microscopical method of determining Molecular weights. Journ. Chem. Soc. Vol. **85**. pag. 286 (1904); Eine mikroskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Bd. **37**. S. 1754 (1904).


PROPERTY LIBRARY
N. C. State College

lich. Siedet das Lösungsmittel oberhalb 120°, so müssen die Röhrchen in einem später zu beschreibenden Apparat erwärmt werden; diese Abänderung gestattet noch die Verwendung von Anilin und Nitrobenzol.

Als besonders geeignet lassen sich außer Pyridin Äthylazetat, Alkohol und Wasser empfehlen. In Benzol, Chloroform usw. ist bei hydroxylhaltigen Substanzen wie immer die Möglichkeit von Assoziation zu berücksichtigen.

Als Vergleichssubstanz von bekanntem Molekulargewicht kann man die verschiedensten, nichtflüchtigen Körper benutzen. Benzil, Azobenzol und β-Naphthol sind in organischen Lösungsmitteln am meisten verwendet worden. Für Wasser ist Rohrzucker oder Borsäure vorzuziehen; im letzten Falle kommt die elektrolytische Dissoziation nicht in Betracht und die Lösungen bleiben steril und sind unbegrenzt haltbar.

Die verschiedenen Lösungen stellt man bequem in kleinen 5 bis 10 cm^3 fassenden Meßzylindern mit eingeschliffenem Stopfen her. Falls für eine Molekulargewichtsbestimmung nur sehr wenig Substanz zur Verfügung steht, so bereitet man deren Lösung durch Wägung in einem kleinen verschlossenen Reagenzrohr.

Fig. 1.

Die Kapillarröhrchen fertigt man sich aus einem etwa 12—15 *mm* weiten, ziemlich dickwandigen Glasrohre an, das man zu einer etwa meterlangen Kapillare auszieht; diese bricht man nach dem Kratzen mit einer neuen, scharfkantigen Feile in etwa 15 *cm* lange Stücke. Die lichte Weite der Kapillare soll für organische Lösungsmittel etwa 0·9—1·3 *mm* betragen. Für Wasser nimmt man, dessen größerer Oberflächenspannung entsprechend, 8—10 *cm* lange und 1·5—2 *mm* weite Röhrchen, bei deren Herstellung besonders auf Reinlichkeit zu achten ist.

Das Einfüllen der Tropfen in die Röhrchen erfordert eine gewisse Übung, die aber in einer halben Stunde leicht zu erreichen ist. Man hält das Röhrchen zwischen Mittelfinger und Daumen und während man das obere Ende *B* (Fig. 1) mit dem Zeigefinger hermetisch verschließt, taucht man das untere Ende *A* in die Lösung der Substanz von bekanntem Molekulargewicht. (Zum bequemen Verschließen müssen die Röhrchen genau quer abgeschnitten sein.) Nun vermindert man den Druck des Zeigefingers auf *B* und läßt dadurch ein Säulchen von 5—10 *mm* eintreten. Dann verschließt man das obere Ende wieder mit dem Finger, hält das Rohr geneigt, so daß *A* etwas höher steht als *B* und vermindert den Druck auf *B*, so daß Luft entweicht und das eingetretene Säulchen in das Rohr hinabgleitet, bis es etwa 2—3 *mm* von der Eintrittsöffnung entfernt ist. Jetzt verschließt man *B* wieder, wischt eventuell die Flüssigkeit, welche

dem Ende *A* äußerlich anhaftet, ab) und berührt dann die Oberfläche der zweiten Lösung (der Substanz, deren Molekulargewicht man bestimmen will) mit diesem Ende *A*. Dieses Mal entfernt man den Zeigefinger nicht, so daß keine Luft aus dem Rohre entweicht, und nur ein ganz kleiner, bikonkaver Tropfen eintritt. Man hält das Rohr abermals in schiefer Lage und läßt wie vorher die Tropfen 2—3 *mm* in das Rohr hineingleiten; dann nimmt man ebenso einen kleinen Tropfen aus der ersten Lösung auf, usw. Schließlich läßt man wieder ein Säulchen von 5—10 *mm* Länge eintreten, und da hierzu die Oberflächenspannung meistens nicht ausreicht, taucht man das Ende *A* tiefer in die Lösung und regelt durch Verminderung des vom Zeigefinger auf *B* ausgeübten Druckes die einzutretende Flüssigkeitsmenge. Sind alle Tropfen eingefüllt, so läßt man sie jetzt hinabgleiten, bis das letzte Säulchen 1 *cm* von der Eintrittsöffnung entfernt ist und schmilzt letztere dann in einer möglichst kleinen Flamme zu. Der vordere Teil des Röhrchens wird 1—2 *cm* vor dem zuerst eingetretenen Säulchen abgeschmolzen. Zur bequemeren Handhabung klebt man die Enden der Röhrchen mittelst „Plasticine" (eine zum Modellieren benutzte Massa) oder mittelst dickflüssigen Kanadabalsams auf einen Objektträger oder fixiert sie darauf mit Gummibändchen. Die Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Die schwarz gezeichneten Tropfen *1, 3, 5* und *7* haben eine bekannte Molekularkonzentration; die Tropfen *2, 4* und *6* sind der Lösung der Substanz mit unbekanntem Molekulargewicht entnommen. Die Nummern geben die Reihenfolge an, in welcher die Tropfen eingetreten sind. Die Zahl der Tropfen kann eine beliebige sein; da aber beim Einfüllen eine gewisse Mischung stattfindet (siehe unten), so verwendet man am besten keine allzu große Zahl.

Messung der Tropfen. Nur die kleinen Tropfen *(2—6)* werden gemessen; die größeren Säulchen *(1* und *7)* dienen zum Verschluß und ändern sich meistens unregelmäßig beim Abschmelzen und durch Verdampfen in die Endlufträume hinein; damit ihre Konzentration dadurch nicht zu viel beeinflußt wird, sind sie länger gewählt.

Zur Messung legt man den Objektträger samt Röhrchen in eine flache Glasschale (am besten in eine quadratische Petrischale, wie sie in der Bakteriologie benutzt wird) und gießt Wasser hinzu, bis die Röhrchen gerade bedeckt sind. Dadurch vermeidet man die Bewegung der Tropfen durch Ausdehnung der Lufträume infolge ungleichförmiger Erwärmung, und zugleich verbessert man die optische Definition. Zwischen der Unterseite der Schale und dem Objekttisch bringt man einige Tropfen Wasser, um ein gleichmäßiges Gleiten der Schale über den Tisch zu ermöglichen; hierdurch wird ein beweglicher Objekttisch völlig unnötig.

Die Wahl des Mikroskopobjektes wird einerseits bestimmt durch den Wunsch nach möglichst genauer Messung, andrerseits muß die Dicke der Tropfen die Skalalänge nicht überschreiten. Falls die Röhren in der oben angegebenen Weise gefüllt werden, kann man sehr gut ein Objektiv von

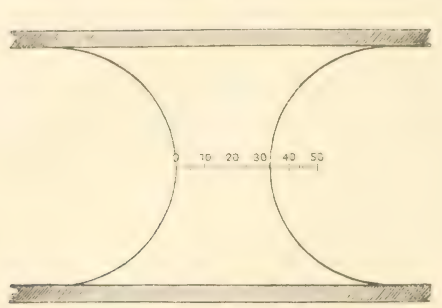
etwa 18 *mm* Brennweite benutzen (z. B. *Leitz* Nr. 3). Das Okular sei stark, z. B. *Leitz* Nr. 4. Ein besonderes Mikrometerokular ist nicht nötig; man kann einfach eine Mikrometerplatte auf die Blende legen und letztere ein wenig verschieben, bis die Skala nach dem Einschrauben der oberen Linse scharf zu sehen ist.

Die oben angegebene Kombination vergrößert ungefähr 66mal, und falls man ein *Zeiss*sches Mikrometer mit 50 Teilungen benutzt, so hat jede Teilung einen Wert von 17 μ. Da man leicht bis auf Zehntel abliest, so bekommt man die jeweilige Dicke eines Tropfens mit einer Genauigkeit von 2—3 μ.

Die kleinste Dicke der Tropfen muß also kleiner sein als 0·85 *mm*. Da die Genauigkeit der Messung sehr groß ist, könnte man auch wohl ein etwas schwächeres Objektiv benutzen.

Das Mikroskop wird auf die Achse der Kapillare eingestellt; dann sind die beiden Menisken eines Tropfens sehr scharf definiert. Der Abstand

Fig. 2.



zwischen ihnen ist in der Achse zugleich am kürzesten, was die Einstellung sehr erleichtert. Man verschiebt die Petrischale bis der eine Meniskus möglichst mit dem Nullpunkte der Skala übereinstimmt, und falls das Okular mit einiger Freiheit in den Tubus paßt, kann man die genaue Übereinstimmung am leichtesten durch seitliches Bewegen des Okulars erreichen. Das Bild unter dem Mikroskop ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Nach einem Zeitraum, der vom Dampfdruck des Lösungsmittels sowie vom Konzentrationsunterschied der Lösungen abhängt und von wenigen Minuten bis zu einem Tage wechseln kann, werden die Tropfen wieder gemessen. Alsdann ergibt sich im allgemeinen, daß die Tropfen der einen Lösung dünner, die der anderen dicker geworden sind. Bisweilen nehmen anfangs alle Tropfen ein wenig zu, aber in der einen Serie ist dann die Zunahme viel kleiner als in der anderen und sie hört bald auf.

Folgendes Beispiel zeigt die Änderungen von Tropfen, abwechselnd 0·25 und 0·24 molar, von Harnstoff in 90⁰/₀igem Alkohol.

Nummer der Tropfen	I	II	III	IV	V	VI	VII
Molarkonzentration	0·24	0·25	0·24	0·25	0·24	0·25	0·24
Nach 0 Minuten	—	360	364	347	384	367	
„ 90 „	—	367	356	342	382	368	
„ 180 „	—	372	353	350	380	369	—
Differenz		+12	−11	+3	−2	+2	

In den folgenden Beispielen sind nur die Größenänderungen angegeben.

I. Bestimmung des Molekulargewichtes von Traubenzucker, wenn das von Rohrzucker = 342 bekannt ist.

Traubenzucker in Wasser gelöst, 25·02 *g* pro Liter in den Tropfen I, III, V, VII, Rohrzuckerlösung in den Tropfen II, IV, VI.

Rohrzucker	Zeit	II	III	IV	V	VI	
0·05 Molar .	18 Stdn.	+230	−97	−71	79	+71	+548
0·10 „ .	18 „	+26	−18	+25	−31	−30	+130
0·12 „ .	21 „	+6	−4	−9	−4	+4	+27
0·13 „ .	22 „	+8	+3	−5	−1	+5	+16
0·14 „	22 „	−1	0	−2	+2	−2	7
0·15 „ .	18 „	−3	+8	0	−9	4	−24
0·20 „ .	18 „	−41	+55	−57	+53	−45	−251
0·25 „ .	18 „	−75	+85	−81	+65	−78	−384

Die letzte Spalte zeigt die Summe der Änderungen der fünf Tropfen eines Rohres.[1] Man findet also, daß die Traubenzuckerlösung zwischen 0·13 und 0·14 Molar ist. Demgemäß ist das Molekulargewicht zwischen $\frac{25{\cdot}02}{0{\cdot}14}$ und $\frac{25{\cdot}02}{0{\cdot}13}$ oder 179—192. Berechnet für $C_6H_{12}O_6$ 180.

Beim gleichmäßigen Arbeiten kann man bis zu einem gewissen Grade eine Interpolation vornehmen. Mit Hilfe der letzten Spalte findet man für

[1] Der Tropfen Nr. III von 0·13 Molar Rohrzucker hatte kleiner werden sollen, daher ist der Zuwachs bei der Berechnung der letzten Spalte abgezogen worden.

die isotonische Konzentration $0{\cdot}13 + \frac{16}{16+7} \times 0{\cdot}01 = 0{\cdot}137$ und für das Molekulargewicht von Traubenzucker den genaueren Wert $\frac{25{\cdot}02}{0{\cdot}137} = 183$.

II. Bestimmung des Molekulargewichtes von Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst, wenn das Molekulargewicht von Triphenylmethan = 244 bekannt ist.[1]) Zimmertemperatur.

Schwefel 43·3 *g* pro Liter.

Triphenylmethan	Zeit	II	III	IV	V	VI
0·155 Molar . . .	14 Min.	+4	− 8	−6	−20	+5
0·166	35 „	−1	+18	0	+ 5	−2

im Durchschnitt ist also 43·3 *g* pro Liter = 0·16 molar und das Molekulargewicht des Schwefels $\frac{43{\cdot}3}{0{\cdot}16} = 270$. (*Beckmann* fand mit der Siedemethode im Durchschnitt 256.)

III. Indirekte Bestimmung des Gefrierpunktes von Harn.[2]) Zum Vergleich wurden Borsäurelösungen von bekanntem Gefrierpunkt verwendet; die Zeit betrug 24 Stunden.

Borsäure	H	B	H	B	H	Summa
−0·7°	−13	+11	−12	+19	−11	66
−0·6°	+12	−15	+16	−17	+20	80

Durch Interpolation mit Benutzung der letzten Spalte findet man den Gefrierpunkt des Harns zu $-0{\cdot}6^{\circ} - \frac{80}{80+66} \times 0{\cdot}1^{\circ} = -0{\cdot}655^{\circ}$.

IV. Indirekte Bestimmung des osmotischen Druckes des Zellsaftes von Salicornia ramosissima mittels Kochsalzlösungen nach *Halket*.[3])

[1]) Journ. Chem. Soc. Vol. 85 pag. 318 (1904).

[2]) *G. Wangdell*, The comparative osmotic pressure of the blood and of the urine during diuresis caused by *Ringer's* fluid. Journ. Physiol. Vol. **45**. pag. 184 (1912).

[3]) *Miss A. C. Halket*, On various methods for determining osmotic pressures. With a description of the application of *Barger's* method of determining molecular weights to the estimation of the osmotic pressure of the cell sap of plants. The New Phytologist. Vol. **12**. pag. 164 (1913).

Salzkonzentration	Na Cl	Saft	Na Cl	Saft	Na Cl
1·0 Molar	–	+49	−52	+69	–
1·1 „	–	+33	−11	+22	–
1·2 „	–	−11	+10	−19	–
1·3 „		−24	+10	−25	–

Der Zellsaft entspricht also einer 1·15 molaren NaCl-Lösung.

Bemerkungen.

Die Bedingungen für die Bildung von Tropfen, deren Dicke die Skalalänge nicht übersteigt, lassen sich durch folgende Überlegung klarstellen. Die kapillare Steighöhe in offenen Röhren ist der Oberflächenspannung direkt, dem Radius des Rohres umgekehrt proportional. Da die zu messenden Tropfen aber in geschlossenen Röhren eintreten, wirkt die Kompression der Luft dem weiteren Eintritt von Flüssigkeit bald entgegen; dieser Druck hängt von der Länge der Kapillare ab. Da die Oberflächenspannung von Wasser etwa 2—3mal so groß ist als die der meisten organischen Lösungsmittel, nimmt man für Wasser weite und kurze Röhren (1·5—2 *mm* weit, 8—10 *cm* lang), für organische Lösungsmittel sind diese Dimensionen dagegen 0·9—1·3 *mm* und 15 *cm*.

Wegen der großen Oberflächenspannung vom Wasser benetzt es die Röhren weniger leicht und die Form des Meniskus kann dadurch unregelmäßig werden; deshalb müssen die Kapillaren für Wasser ganz rein sein. Am besten reinigt man das Glasrohr vor dem Ausziehen mit warmer Chromsäure, Alkohol und Äther. Falls beim Einfüllen die Wassertropfen nicht genügend leicht in das Rohr hinabgleiten, kann man sich auch so helfen, daß man, nachdem ein Tropfen aufgenommen worden ist, den oberen Teil der Kapillare in einer Flamme etwas erwärmt und dann das obere Ende mit dem Finger verschließt; beim Abkühlen wird der Tropfen eingesaugt.

Da bei dem Einfüllen jeder Tropfen über einen Teil des Rohres fließt, der von einem Tropfen der anderen Lösung benetzt worden ist, so findet eine Mischung statt, was den Konzentrationsunterschied vermindert, aber ihn nicht aufheben, viel weniger umkehren kann; hierdurch wird zwar die Empfindlichkeit, aber nicht die Zuverlässigkeit der Methode beeinflußt. Um diesen Einfluß so klein wie möglich zu machen, läßt man nur kleine Lufträume zwischen den Tropfen und läßt diese auch nur so weit einfließen, als zum Zuschmelzen der Eintrittsöffnung nötig ist. Bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Azeton, empfiehlt es sich, die Kapillaren nicht zuzuschmelzen, sondern sie durch ein Pfröpfchen Paraffin- oder Bienenwachs zu verschließen, das man in geschmolzenem Zustande entnimmt, besser und einfacher noch ist ein Verschluß durch einen kleinen

Pfropfen „Plastizin", den man herstellt, indem man die Kapillare in ein Stückchen dieses Materiales hineinpreßt. Das Abschmelzen des vorderen, leeren Teiles des Rohres kann immer in genügender Entfernung des zuerst eingetretenen Säulchens geschehen.

Die Fehlerquellen der Methode liegen hauptsächlich in Konzentrationsänderungen der Lösungen, die vor oder bei dem Einfüllen der Tropfen entstehen. Hat man nur sehr wenig einer Lösung in einer organischen Flüssigkeit, so kann sie bei längerer Arbeitszeit Wasser aus der Luft anziehen oder auch verdampfen. Ihren Gehalt kontrolliert man dann am besten nach beendeter Bestimmung des Molekulargewichtes. Bei sehr flüchtigen Lösungsmitteln kann auch die Verdampfung während des Einfüllens stören und dies bewirkt z. B. bei Azeton, wenn der aufgenommene Tropfen 15 Sekunden in der Eintrittsöffnung verbleibt, eine Konzentrationsänderung von etwa 10%. Da aber normalerweise der Tropfen nur während einzelner Sekunden der Verdampfung ausgesetzt ist, und die beiden Lösungen bei regelmäßiger Einfüllung gleichartig beeinflußt werden, so kommt dennoch diese Fehlerquelle beim Azeton wenig, bei den meisten anderen Lösungsmitteln kaum und beim Wasser gar nicht in Betracht.

Die gelöste Substanz darf nicht flüchtig sein, was ja auch für ebullioskopische Untersuchungen gilt. Aus diesem Grunde findet man z. B. das Molekulargewicht von Phenol in Azeton zu hoch, wenn man es mit einem nichtflüchtigen Körper, wie Salizylsäure, vergleicht.

Benutzung der Methode bei höherer Temperatur.

Der Gedanke liegt nahe, die wechselseitige Änderung der Tropfen durch Temperatursteigerung zu beschleunigen, und dies ist sehr gut möglich; nur müssen die Messungen bei ziemlich konstanter Temperatur an den erwärmten Röhrchen vorgenommen werden, da bei Kühlung das Lösungsmittel sich aus den Lufträumen auf die Wände des Röhrchens niederschlägt und so zu Unregelmäßigkeiten Anlaß gibt. Eine Einrichtung, welche die Messung bei erhöhter Temperatur gestattet, läßt sich wie folgt in jedem Laboratorium herstellen.

Fig. 3 zeigt den Apparat im Längsschnitt ($^1/_3$), Fig. 4 im Querschnitt in natürlicher Größe.

Ein dünnwandiges Glasrohr von etwa 25 *mm* Durchmesser wird in zwei Schenkel von 6 und 12 *cm* Länge gebogen.

Die beiden Enden werden mit Gummistopfen verschlossen; bei *A* fließt heißes Wasser ein, das bei *B* wegfließt; an diesem Ende taucht auch ein Thermometer ein. Eine kleine Glasplatte *C* trägt die Kapillaren, die durch zwei Gummibändchen festgehalten werden. Die Platte wird aus einem Objektträger hergestellt und ist gerade so breit, daß die Kapillaren möglichst von der Wand des Beobachtungsrohres entfernt sind, ohne die Schärfe der optischen Messung zu benachteiligen. Bei dem Objektiv Nr. 3

von *Leitz* (Brennweite 18 *mm*) und einem Rohr von 23 *mm* lichter Weite soll die Glasplatte 16 *mm* breit sein. Hier könnte man auch wohl ein schwächeres Objektiv benutzen. Die Kapillaren liegen am besten mit ihren Enden auf zwei etwa 1½ *mm* dicken Querstreifen aus Glas, die auf die Platte *C* gekittet sind; in dieser Weise sind die Tropfen ringsum von Wasser umgeben.

Die Platte *C* wird durch eine Spiralfeder aus Kupferdraht *D* gegen die Wand des Rohres gedrückt, und zwar befindet sich die Spiralfeder an einem Ende, wo sie die Beobachtung nicht stört. Zur bequemeren Handhabung liegt der Apparat in einem passend ausgeschnittenen Holzblock, der entweder an der Unterseite eingefettet ist oder mit Siegellack auf einer Glasplatte befestigt ist, so daß der Apparat leicht über den Mikro-

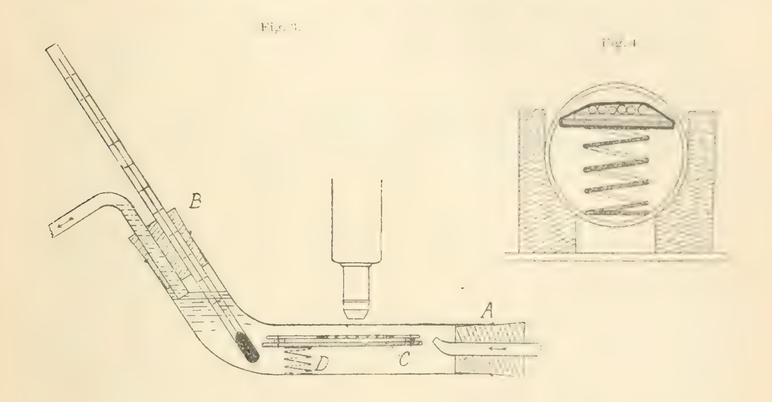


Fig. 3. Fig. 4.

skoptisch gleitet. Das kochende Wasser fließt aus einem kleinen Wasserbade mit konstantem Niveau zu, welch letzteres von einem viel größeren Wasserbad mit heißem Wasser gespeist wird. Das Abflußrohr aus Gummi hat eine Klemmschraube zur Regulierung des Wasserstromes.

Zur Ausführung einer Bestimmung bringt man die Kapillaren mit den Vergleichslösungen verschiedener Konzentration in den Apparat und leitet Wasser ein, bis die Temperatur auf 70—95° gestiegen ist und innerhalb 1—2° konstant bleibt. Dann führt man die erste Messung aus und wiederholt sie nach 5—15 Minuten. Mit Anilin und Benzaldehyd ist bei 90° für Konzentrationsunterschiede von 2—3% ½ Stunde nötig; Nitrobenzol erfordert mehrere Stunden.

Es seien einige Beispiele angeführt.

I. Bestimmung des Molekulargewichtes von Diphenylamin 3,8 g pro Liter mittelst Triphenylmethan in Äthylendibromidlösung

Triphenylmethan	Zeit	T	D	T	D	T	D	T
0·21 Molar	10·50	—	228	281	392	328	407	—
	11·6	—	227	290	388	336	405	—
			−1	+9	−4	+8	−2	
0·20 Molar	10·51	—	318	367	388	323	339	—
	11·7	—	313	371	383	331	333	—
			−5	+4	−5	+8	−6	
0·19 Molar .	10·52	—	411	295	392	328	415	—
	11·7	—	420	292	403	330	420	—
			+9	−3	+11	+2	+5	

Im Mittel ist die Diphenylaminlösung also 0·195 Molar.

Molekulargewicht von Diphenylamin $\frac{33{\cdot}8}{0{\cdot}195} = 173$, berechnet für $C_{12}H_{11}N$ 169.

II. Bestimmung des Molekulargewichtes von Adrenalin gelöst in Eisessig bei 90° mittelst Benzil.[1] 0·0732 Adrenalin in 2 *g* Eisessig.

Benzil	Zeit	B	A	B	A	B	A	B	Summe der Differenzen per 10 Minuten
0·22 Molar	7 Min.	—	−3	+7	−6	+7	0		−33
0·21 „	7 „	—	−3	+2	−1	+3	−2	—	−11
0·205 „	8 „		+7	−3	−2	−5	+4	—	+9
0·20 „	8 „	—	+6	−3	−3	+3	+1	—	[illegible]
0·195 „	11 „	—	+11	0	+1	−3	+9	—	+25

Im Mittel ist die Adrenalinlösung also 0·2075 Molar.

Molekulargewicht von Adrenalin $\frac{0{\cdot}0732}{2} \times \frac{1000}{0{\cdot}2075} = 176$.

Berechnet für $C_9H_{13}O_3N$ 183.

III. Bestimmung des Molekulargewichtes von Benzidin gelöst in Anilin 36·8 *g* pro Liter bei 90° mittelst Benzil.

Benzil	Zeit	Bl	Bd	Bl	Bd	Bl	Bd	Bl
0·20 Molar	40 Min.	—	−2	+1	+5	−1	+4	—
0·205 „ . . .	39 „	—	−2	0	−4	+1	−9	—

[1] *G. Barger* and *A. J. Ewins*. Note on the molecular weight of epinephrine. Proc. Chem. Soc. Vol. 22. pag. 39 (1906).

Im Mittel ist die Benzidinlösung 0·2025 Molar.

Molekulargewicht des Benzidins $\frac{36·8}{0·2025}$ = 181·7; berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$ 184.

Empfindlichkeit der Methode.

Vor- und Nachteile.

Bei Zimmertemperatur braucht das Konzentrationsintervall der Standardlösungen, zwischen welchen die untersuchte Lösung liegt, nicht größer zu sein als 5%. In der ursprünglichen Beschreibung der Methode sind etwa 100 Bestimmungen in 11 verschiedenen Lösungsmitteln mit einem Durchschnittsfehler von 6% angeführt worden. Im Mittel ist auch 6–7% der Fehler bei einer Anzahl Bestimmungen aus der organisch-chemischen Literatur der letzten Jahre. Bei erhöhter Temperatur mit wenig flüchtigen Lösungsmitteln wird die Genauigkeit gesteigert und die diesbezügliche Publikation enthält etwa 30 Bestimmungen, deren Fehler im Mittel 3% beträgt. Nach einer neueren Arbeit von *Winfield*[1] ist letztere Fehlergrenze auch bei Zimmertemperatur mit Harn und mit Blut (unter Hirudinzusatz) zu erreichen. Nach *Miss Halket* (loc. cit.) kann man in wässeriger Lösung Konzentrationsunterschiede von 0·01 Molar erkennen (z. B. zwischen NaCl von 1·58 und 1·59 Molar).

Die Genauigkeit der Methode steht also kaum gegen die der Gefrierpunktsmethode zurück. Die möglichst genaue Ermittlung des Molekulargewichtes unter dem Mikroskop erfordert mehr Zeit als eine kryoskopische Bestimmung, dürfte aber bei den meisten Lösungsmitteln bequemer als eine ebullioskopische durchzuführen sein. Wenn man nur zwischen multiplen Formeln zu entscheiden hat, führt die mikroskopische Methode besonders rasch zum Ziel.

Als Vorteile sind also zu nennen die Anwendbarkeit der verschiedensten Lösungsmittel und deren Gemische und dann natürlich auch der Umstand, daß schon einige Zentigramme einer Substanz bzw. einzelne Tropfen einer Lösung zu einer Bestimmung ausreichen. Nach *Miss Halket* kann man z. B. den osmotischen Druck des Zellsaftes eines einzigen Blattes bestimmen, indem man es zwischen den Fingern auspreßt und den Saft direkt in die Röhrchen einfüllt.

Die Nachteile liegen in einer gegen die gewöhnlichen Verfahren etwas weiteren Fehlergrenze.

Auch „die Anfertigung geeigneter Kapillaren und besonders die Einfüllung der Tropfen erfordert eine gewisse Übung, dann aber bieten sich der Anwendung der . . Methode keinerlei Schwierigkeiten" (*S. Loewe*, Zur physikalischen Chemie der Lipoide. Biochem. Zeitschr. Bd. 42, S. 212 [illegible]).

[1] *G. Winfield*, The comparative osmotic pressure of the blood and of the urine, during diuresis caused by *Ringers* fluid. Journ. Physiol. Vol. 45, pag. 182 [illegible].

Messung der Oxydations- und Gärungsgeschwindigkeit in Zellen nebst einigen Bemerkungen über die Technik zellphysiologischer Untersuchungen.

Von Dr. **R. Siebeck** in Heidelberg.

Im folgenden Abschnitte sollen einige Methoden beschrieben werden, die sich für zellphysiologische Untersuchungen nicht zuletzt wegen ihrer großen Einfachheit und vielseitigen Anwendbarkeit sehr bewährt haben. Zahlreiche Versuchsanordnungen, die für die gleichen oder ähnliche Fragen benützt werden, sind schon in anderen Teilen dieses Handbuches besprochen. Es soll daher hier nicht Vollständigkeit erstrebt werden, vielmehr sollen nur wenige Methoden angeführt werden, die bisher noch nicht im Zusammenhange dargestellt sind. Die Methoden kenne ich zum großen Teile aus den Untersuchungen von *O. Warburg* im Laboratorium der hiesigen Klinik, zum Teile auch aus eigener Erfahrung.

Da die verschiedenen Anordnungen, die hier beschrieben werden, gemeinsame Grundlagen haben, schicke ich einige allgemeine Bemerkungen über derartige Untersuchungen sowie über das benutzte Material voraus.

Allgemeine Vorschriften.

Wenn die chemischen Umsatzgeschwindigkeiten unter verschiedener Beeinflussung untersucht werden sollen, so ist die erste Bedingung die, daß die Vorgänge unbeeinflußt konstant sind. Wenn z. B. die Oxydationsgeschwindigkeiten dauernd wesentlich abnehmen, so kann man nicht sicher feststellen, wie eine Beeinflussung wirkt. Es müssen also unter gleichen Bedingungen konstante Verhältnisse gegeben sein. Das führt zu der Regel, daß aus einer Hemmung der Oxydationsgeschwindigkeit meist nur dann auf einen Vorgang von physiologischer Bedeutung geschlossen werden kann, wenn die Hemmung reversibel ist, d. h. wenn unter den ursprünglichen Bedingungen die Vorgänge wieder ebenso verlaufen wie vor der Beeinflussung.

In welcher Weise können wir nun die chemischen Umsatzgeschwindigkeiten in Zellen beeinflussen? Wir können einmal die physikalischen Bedingungen ändern, vor allem die Temperatur. Aber wir werden in dieser

Richtung nur einen engen Spielraum haben. Vielseitiger ist zweifellos die Beeinflussung durch Chemikalien. Wir ändern das Milieu der Zelle. Wir setzen gewisse Stoffe zu oder entfernen welche. Dieser Weg hat seit den klassischen Arbeiten *Claude Bernards* zu den wichtigsten Ergebnissen geführt.

Wird das Milieu der Zelle geändert, so muß mit Vorsicht die Frage geprüft werden, ob der neue Zustand auch ein Gleichgewichtszustand ist. Wird nicht z. B. der zugesetzte Stoff von der Zelle in solchem Maße aufgenommen, daß seine Konzentration in der Lösung wesentlich abnimmt, oder wird der Stoff nicht durch von der Zelle ausgeschiedene Stoffe gebunden? Gerade wirksame Stoffe werden vielfach von Zellen in großen Mengen aufgenommen.[1] Andrerseits wird eine alkalische Lösung durch die ausgeschiedene Kohlensäure neutralisiert. Dies nur als Beispiel. Die Unsicherheit durch Aufnahme eines Stoffes läßt sich dadurch vermeiden, daß die Zellen vor dem Versuche mit einem Überschusse der zu untersuchenden Lösung gewaschen werden. Sollen alkalische Lösungen untersucht werden, so wird man durch Benützung einer größeren Menge der Lösung darauf bedacht sein, daß die während des Versuches ausgeschiedene Kohlensäure die Reaktion nicht merklich ändert. Außerdem ist es zweckmäßig, „Puffergemische"[2] zu verwenden, z. B. eine Mischung von Bikarbonat und Karbonat, oder eine Phosphatmischung. Solche Mischungen können, wie z. B. auch das Blut, erhebliche Mengen Kohlensäure ohne Änderung der H-Ionenkonzentration binden.

Für jede Anordnung hat man zu überlegen, welche Versuchsdauer, welche Temperatur, welche Menge des Materiales die günstigsten Bedingungen bedeuten. Man kann sich nach folgenden allgemeinen Grundsätzen richten:

1. Die Versuchsdauer soll so weit möglich nicht zu lange sein, weil sonst häufig Verunreinigung durch Bakterien stört. Bei Untersuchungen an Bakterien muß der Vermehrung der Zellen Rechnung getragen werden. Die untere Grenze der Versuchsdauer ist im allgemeinen durch die Genauigkeit der Zeitbestimmung gegeben. Bei Versuchen, die kürzer als eine halbe Stunde dauern, bedeutet ungenauer Beginn oder Abschluß des Versuches leicht einen Fehler. Häufig ist die Wahl der Versuchsdauer durch den zu erwartenden Ausschlag begrenzt.

2. Die Temperatur ist zunächst durch die untersuchte Zellart gegeben. Im allgemeinen ist die Temperatur so niedrig wie möglich zu wählen, weil die meisten Zellen bei niederen Temperaturen weniger empfindlich sind. Allerdings muß man bedenken, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten in den Zellen mit der Temperatur sehr stark abnehmen, man erhält also um so kleinere Ausschläge, je niederer die Temperatur.

[1]) Vgl. *Warburg* und *Wiesel*, *Pflüger*s Archiv f. d. ges. Physiol. Bd. **144**. S. 465 ff. (1912).

[2]) Zusammenfassende Darstellungen: *Lawrence J. Henderson*, Ergebn. d. Physiol von *Asher-Spiro*, Bd. 8. S. 254 (1909) und *Sörensen*, ibid. Bd. **12**. S. 393 (1912). — Anweisung zur Herstellung solcher Lösungen: Dieses Handbuch. Bd. **3**. S. 1337 (*Michaelis*)

3. Die Menge des Materiales ist bei der Untersuchung von überlebenden Organen gegeben; über die Auswahl der Organe vgl. unten. Von Zellen nimmt man so viel, als man unter den sonst günstigsten Bedingungen braucht, um einen gut meßbaren Ausschlag zu bekommen. Man muß die Anordnung so einrichten, daß der Ausschlag auf einige Prozente genau gemessen werden kann. Der erlaubte Fehler hängt natürlich von der besonderen Aufgabe, von der Größe der Wirkung der experimentellen Beeinflussung ab.

Es sei hier noch bemerkt, daß es natürlich wichtig ist, für die entsprechenden Versuche stets gleichmäßiges Material zur Verfügung zu haben (vgl. die Ausführungen über die Gewinnung des Materiales).

Allgemeine Fehlerquellen.

Es sei nun noch auf einige allgemeine Fehlerquellen hingewiesen. Ein Fehler kann vor allem durch Verunreinigung mit Bakterien entstehen, die ja im Vergleich zu ihrer Masse sehr große Umsatzgeschwindigkeiten zeigen.

Um sich zu versichern, daß das Versuchsergebnis nicht durch Bakterien beeinflußt ist, führt man folgende Kontrollen aus:

1. Man untersucht die Lösung nach dem Versuche auf den Gehalt an Bakterien, bei Versuchen mit überlebenden Organen zerquetscht man ein Organ in der Lösung und untersucht einen Tropfen des Breies; man untersucht am besten im hängenden Tropfen und ein mit *Löfflers* Methylenblau gefärbtes Trockenpräparat. Diese mikroskopische Untersuchung ist weitaus die beste und sicherste Kontrolle.

2. Bei Untersuchungen an Bakterien prüft man, ob die Kulturen einheitlich geblieben sind oder ob sich Verunreinigungen finden.

3. Man prüft den zeitlichen Verlauf der Umsatzgeschwindigkeiten: die Umsatzgeschwindigkeiten der Bakterien steigen bei Vermehrung der Zellen in charakteristischer Weise an, während die der meisten anderen Zellen, vor allem aller Organzellen, nicht zunehmen.

4. Bei manchen Versuchen kann man die benützte Lösung ohne die sauerstoffverbrauchenden Zellen weiter untersuchen; sind Keime in störender Menge vorhanden, so zeigt auch die Lösung einen deutlichen Sauerstoffverbrauch.

5. Man kann z. B. Kaltblüterorgane auf etwa 38° erhitzen, die Oxydationsprozesse dieser Organe nehmen dann stark ab; die von Bakterien können zunehmen.

Auf diese Weise ist es in den meisten Fällen möglich, störende Verunreinigungen mit Bakterien mit Sicherheit auszuschließen. Hat man für eine Anordnung in zahlreichen Fällen den Fehler ausgeschlossen, so braucht man die Kontrollen natürlich nicht bei jedem Versuche zu wiederholen.

Schließlich muß man überlegen, ob nicht außerhalb der Zellen in der Lösung Reaktionen stattfinden, bei denen Sauerstoff verschwindet oder

Kohlensäure entsteht. Ein Beispiel hat *Meyerhof*[1] beschrieben: abgetötete Hefezellen (Azetonhefe) verbrauchen bei Gegenwart von Methylenblau mehrmal so viel Sauerstoff wie ohne Methylenblau. Das Methylenblau wird in der Zelle reduziert und außerhalb in der Lösung nachträglich oxydiert.

Einige technische Vorschriften.

Alle Glasgefäße, in denen die notwendigen Lösungen bereitet und aufbewahrt werden, und ebenso alle Gefäße, die bei den Versuchen gebraucht werden, sind sorgfältig zu reinigen. Man reinigt sie mit einer Lösung von Chromat in konzentrierter Schwefelsäure oder mit heißer konzentrierter Kalilauge, der man etwas Alkohol zusetzt. (Noch besser als Bichromat ist Kaliumpermanganat in Schwefelsäure; die Lösung ist aber explosiv und muß daher sehr vorsichtig gebraucht werden.) Danach werden die Gefäße gut mit Wasser, zuletzt mit destilliertem Wasser abgespült. Schließlich trocknet man in einem Trockenschrank; erhitzt man diesen auf 160°, so werden die Gläser zugleich sterilisiert. Äther ist zum Reinigen wie zum Trocknen besser zu vermeiden, da kleinste Mengen Äther jede Gasanalyse erheblich stören.

Für die Bereitung der Lösungen ist doppelt destilliertes Wasser zu verwenden. Zur zweiten Destillation wird nur Jenaer Glas benützt, der erste und letzte Teil des Destillates wird verworfen.

Von Chemikalien sollen nur reinste Stoffe gebraucht werden, am besten die reinsten Präparate von *Kahlbaum*, Berlin.

Vor allem ist jede Verunreinigung mit Spuren von Metallen peinlich zu vermeiden. Die kleinsten Spuren z. B. von Kupfer schädigen die meisten Zellen.[2])

Die Lösungen müssen oft erneuert werden. Es ist zweckmäßig, sich konzentriertere Stammlösungen zu halten, da diese haltbarer sind. Eine Ringerlösung sollte nicht mehr als einige Tage gebraucht werden.

Die Gewinnung des Materiales.

Gewinnung, Verarbeitung und Messung von Zellen.

Es kommen entweder einzellige Organismen oder von komplizierter gebauten Tieren solche Zellen in Betracht, die sich leicht, ohne geschädigt zu werden, isolieren lassen. Von den letzteren sind vor allem die Zellen des Blutes zu nennen, die in letzter Zeit besonders *O. Warburg*[3]) zu ausgedehnten Untersuchungen benutzt hat.

---

[1]) *Meyerhof*, *Pflügers* Archiv f. d. ges. Physiol. Bd. **149**, S. 250 (1912).

[2]) *Locke*, Journ. of Physiol. Vol. 18 (1895); *Herbst*, Arch. f. Entwicklungsmech. Bd. **7** (1898).

[3]) *O. Warburg*, Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 59, S. 112 (1909) und folgende Mitteilungen in dieser Zeitschrift, Bd. **69**, **70**, **71**, **76**, **79** u. Vgl. auch Ergebn. d. Physiol. von *Asher-Spiro*, Bd. **13** (erscheint 1913).

O. Warburg[1] hat an kernlosen roten Blutkörperchen von Kaninchen einen deutlich meßbaren, an kernhaltigen von Vögeln einen sehr viel stärkeren Sauerstoffverbrauch gefunden. Schon vorher hatte *Morawitz*[2] gezeigt, daß im Blut anämischer Kaninchen Oxydationsprozesse stattfinden. Aus den weiteren Untersuchungen beider geht hervor, daß junge Erythrozyten, auch wenn sie keinen Kern haben, einen viel lebhafteren Sauerstoffverbrauch zeigen, als reife Formen. Solch junge Zellen, an denen man häufig basophile Körnchen im Plasma findet, treten aber bei anämischen Zuständen vermehrt ins Blut über. Für die Untersuchungen der Oxydationen empfiehlt es sich daher, anämisches Blut zu benützen; Vogelblut ist besser als Kaninchenblut. Sehr bewährt hat sich Gänseblut.

Man geht praktisch so vor: Gänse werden durch wiederholte Aderlässe anämisch gemacht. Man kann einer Gans jeden zweiten Tag erst etwa 80—100 cm^3, dann etwas weniger, etwa 50—60 cm^3 Blut nehmen. Diese kleineren Aderlässe können am gleichen Tiere sehr lange wiederholt werden. Zur Blutentnahme sticht man in die leicht gestaute Flügelvene, am besten nach einem kleinen Hautschnitt, eine Nadel ein.

Das Blut wird in Gläsern mit eingeschliffenem Stopfen, die gut gereinigt, getrocknet und sterilisiert sind und in die man ein paar Glasperlen gegeben hat, aufgefangen und energisch geschüttelt, bis man an dem Auftreten des hellen Gerinnsels erkennt, daß das Blut vollständig defibriniert ist; das dauert meist etwa 20 Minuten. Nun wird das Blut durch Verbandgase filtriert, in Zentrifugengläser gefüllt und gut auszentrifugiert, mit einer *Runne*schen elektrischen Zentrifuge (3000 Umdrehungen) etwa 15 Minuten lang. Das Serum wird abpipettiert und durch Ringerlösung ersetzt, darauf schüttelt man die Gläser gut durch, zentrifugiert abermals und hebert die überstehende Lösung ab. Dieses Auswaschen der Blutkörperchen wird dreimal wiederholt, bis das Serum entfernt ist. Die ausgewaschenen roten Blutkörperchen können unmittelbar zum Versuche benützt werden.

Um für verschiedene Versuche die gleiche Menge von Zellen abzuteilen, mißt man am besten die gut auszentrifugierten Zellen mit einer graduierten Pipette ab. Es ist sehr wichtig, daß immer nur die Zellen von einer Blutentnahme untereinander verglichen werden können. Die Zellen des gleichen Tieres haben zu verschiedener Zeit, Zellen verschiedener Tiere überhaupt einen recht verschieden starken Sauerstoffverbrauch. Man führt daher immer eine ganze Versuchsreihe aus: das gleiche Material in verschiedenem Milieu. Sollen die gleichen Zellen in verschiedenen Lösungen verglichen werden, so wird die erste Lösung sorgfältig durch Zentrifugieren und Abpipettieren entfernt, die Blutkörperchen werden dann wiederholt mit der neuen Lösung ausgewaschen.

[1]) l. c.

[2]) *Morawitz* und *Pratt*, Münchener med. Wochenschr. 1908, Nr. 35. — Ferner: *Morawitz*, Archiv f. experim. Path. u. Pharm. Bd. 60, S. 298 (1909).

Als normale Lösung für Blutkörperchen von Warmblütern wird eine 0·9%ige NaCl-Lösung[1]) oder eine *Ringer*sche Lösung benützt (8 *g* NaCl; 0·2 *g* KCl; 0·2 *g* $CaCl_2$ auf 1000 Wasser); die Lösungen werden mit $\frac{1}{10}$-n-NaOH oder auch mit einer isotonischen $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert, so daß Phenolphthalein eben eine Spur rosa, Neutralrot gelb gefärbt wird.

Auch die anderen Zellen des Blutes können untersucht werden. *E. Grafe*[2]) hat nachgewiesen, daß die Leukozyten einen gut meßbaren Sauerstoffverbrauch im leukämischen Blute verursachen. Da der Sauerstoffverbrauch der anderen in diesem Blute enthaltenen Zellen meist gegenüber dem der Leukozyten nicht in Betracht kommt, kann man die ausgewaschenen Zellen des Gesamtblutes untersuchen. Es gelingt aber auch, die Leukozyten bei gutem Zentrifugieren getrennt abzupipettieren; sie bilden eine helle Haut, die über den roten Blutkörperchen sitzt. Man kann dann die Leukozyten getrennt mit Ringerlösung auswaschen.

Schließlich können die Oxydationsprozesse der Blutplättchen untersucht werden. Kaninchenblut, dessen Gerinnung durch Zusatz von Hirudin, Natriummetaphosphat oder Natriumoxalat verhindert ist, zeigt einen 3–5mal so großen Sauerstoffverbrauch als defibriniertes Blut. Wegen der großen Empfindlichkeit der Blutplättchen muß das Blut aber sehr vorsichtig behandelt werden (starkes Schütteln setzt z. B. die Oxydationen schon stark herab).

Außer aus dem Blute kann man Lymphozyten auch aus der Thymus gewinnen. Aus dem Organe von Kälbern, das man auf Eis halten muß, kann man die Zellen leicht auspressen und in der gewöhnlichen Weise für die Versuche benützen.

Ferner ist Sperma von Fischen ein gutes Untersuchungsobjekt. Jeder Fischer kann das Sperma ausstreichen, in der gleichen Weise, wie das Sperma für künstliche Züchtung gewonnen wird. Das Sperma darf aber nicht mit destilliertem Wasser oder Flußwasser behandelt werden, da darin die Zellen sofort gelähmt werden.[4]) Man muß es vielmehr in isotonischer NaCl- oder Ringerlösung waschen und untersuchen.

Moro[5]) hat die Oxydationen an Darmepithelien von Kälbern gemessen. Man gewinnt die Zellen in folgender Weise: Ein Stück des dem

---

[1]) Kochsalzlösung ist bei längerer Einwirkung schädlich; vgl. *E. Grafe (Warburg)*, Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. **79**. S. 421 (1912).

[2]) *E. Grafe*, Deutsches Archiv f. klin. Med. Bd. **102**. S. 406 (1911).

[3]) *Warburg*, Münchener med. Wochenschr. 1911. Nr. 6. — *Onaka*, Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. **71**. S. 193 (1911). — *Loeber* (unter *Morawitz*), *Pflügers* Archiv f. d. ges. Physiol. Bd. **140**. S. 281 (1911).

[4]) Das bekannte Wimmeln der Fischspermatozoen ist offenbar auf osmotische Erscheinungen zurückzuführen; die Zellen werden in Süßwasser nach wenigen Minuten bewegungslos, wäscht man aber mit isotonischen Lösungen, so beobachtet man kein Wimmeln; es tritt erst dann ein, wenn man den osmotischen Druck stark herabsetzt.

[5]) Verhandlungen der Gesellschaft für Kinderheilkunde (1912); nach persönlicher Mitteilung.

getöteten Tiere entnommenen Darmes wird gut ausgespült und aufgeschnitten. Man streicht dann den Schleim dadurch ab, daß man den Darm zwischen zwei Fingern gleiten läßt und spült mit Kochsalzlösung ab. Von dem gereinigten Darmstück werden die Zellen mit einem Rasiermesser abgestrichen und in Kochsalzlösung oder Ringer aufgeschwemmt. Man zentrifugiert, hebert ab und wiederholt das Auswaschen. In gleicher Weise können Darmzellen von anderen Tieren gewonnen werden.

Außer diesen isolierten Zellen kompliziert gebauter Tiere sind verschiedene einzellige Organismen für Untersuchungen zu verwenden, vor allem Bakterien. Bei der Auswahl wird man zunächst solche vorziehen, die leicht und sicher zu züchten sind. Ferner ist es natürlich angenehmer, mit für Menschen nicht pathogenen Bakterien zu arbeiten, da bei den Untersuchungen alle Vorsichtsmaßregeln der Bakteriologen kaum oder jedenfalls nur sehr schwer eingehalten werden können. Schließlich kann man mit den hier mitzuteilenden Methoden nur solche untersuchen, die keine Gase entwickeln oder wo die Gasbildung gegenüber der Atmung nicht in Betracht kommt. In den Untersuchungen von *Warburg* und *Wiesel*[1], ferner von *Meyerhof*[2] hat sich vor allem Vibrio Metschnikoff bewährt, aber auch Staphylococcus aureus und Bacillus typhi abdominalis wurden untersucht.

Man muß stets frische (10—20stündige) Kulturen benützen. Die Menge des Materiales muß man so ausprobieren, daß man in kurzer Zeit deutliche Ausschläge erhält; länger dauernde Versuche werden wegen der Vermehrung der Zellen ungenau. *Wiesel* z. B. benutzte 1 cm^3 einer Suspension, die 1 Öse einer frischen Bouillonkultur pro Kubikzentimeter enthielt. Braucht man dichtere Suspensionen, so empfiehlt sich folgendes Verfahren: Man macht Kulturen auf schräg erstarrten Agarröhrchen, schwemmt die etwa 12 bis 16 Stunden alten Kulturen mit der sterilen Nährlösung ab, füllt von der gut gemischten Suspension je 2 cm^3 in ein Nissröhrchen und zentrifugiert gut aus. Dann wird die Lösung abpipettiert und die Lösung, in der die Bakterien untersucht werden sollen, bis zu 2 cm^3 aufgefüllt.

Als Nährlösung für Bakterien ist z. B. eine Kochsalzpeptonlösung zu empfehlen (0·9% NaCl; 1% Pepton Witte; schwach alkalisch).

Weiter wurden von *Warburg*[3] die Oxydationsprozesse an Seeigeleiern gemessen. Man schwemmt die Eier in einer geräumigen Schale auf, läßt sie zu Boden sinken und saugt dann das Wasser ab. Auf diese Weise werden die Eier wiederholt gewaschen und schließlich in der Lösung suspendiert, in der sie untersucht werden sollen. Zur Abmessung der Zellen pipettiert man die Suspension; aus den Versuchen von *Warburg* geht

[1]) l. c.

[2]) Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Kl. B. 1912. S. 1 und *Pflügers* Archiv f. d. ges. Physiol. Bd. 146. S. 159 (1912).

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 57. S. 1 (1908); Bd. 60. S. 443 (1909); Bd. 66. S. 305 (1910).

hervor, daß dieses einfache Verfahren den Anforderungen vollständig genügt.

Schließlich sind die Hefepilze als Material für die Untersuchung der Gärungsprozesse zu nennen. Man kann Reinkulturen gewöhnlicher Bierhefe benützen. Als Nährlösung nimmt man eine Zuckersalzlösung (5 *g* Traubenzucker, 2 *g* K_2HPO_4, 100 cm^3 Wasser), mit der man die Zellen mehrmals wäscht (wie für die Blutkörperchen beschrieben). Die Dichte der Suspension richtet man nach dem gewünschten Ausschlage. Die weitere Anordnung ist bei Besprechung der speziellen Methode beschrieben.

Allgemeine Bemerkungen für Versuche an überlebenden Organen.

Das Arbeiten mit überlebenden Organen bringt einige Schwierigkeiten mit sich.

Wir müssen die Gewebe, seien es Organe oder Organstücke, aus ihrem physiologischen Zusammenhange lösen, ihre natürliche Verbindung mit dem ganzen Organismus durch Blut- und Nervenversorgung trennen. Ferner wird meist die Masse der einzelnen Teile größer sein, das erschwert die Beeinflussung der Zellen, wir können unsere Agenzien nicht so leicht und sicher an die Oberfläche der Zellen heranbringen. Schließlich wird häufig die Beurteilung dadurch unsicher, daß ein Gemisch verschiedenartiger Zellen vorliegt.

Es können hier nur einige allgemeine Anhaltspunkte gegeben werden, wie diese Schwierigkeiten möglichst zu vermeiden sind.

Die erste Vorschrift ist die, möglichst unverletzte Organe zu benützen. Stoffe, die bei der Zerstörung von Zellen frei werden, können lebende Zellen in unberechenbarer Weise beeinflussen. Zerhackte Organe, Organbreie usw. bieten daher unübersehbare Verhältnisse, die nicht ohne weiteres mit denen lebender Zellen verglichen werden können. Man wird vielmehr auf die Auswahl solcher Organe bedacht sein, bei deren Lostrennung sich die Verletzung von Zellen möglichst vermeiden läßt. Man benützt womöglich ganze Organe und sucht bei der Präparation nur Bindegewebe, Gefäße, Nerven etc. zu durchtrennen, die Organzellen aber möglichst zu schonen und auch nicht mit Pinzetten und dergleichen anzufassen.

Um zu prüfen, ob die untersuchten Beeinflussungen reversibel sind, kann man an manchen Organen auch andere Funktionen untersuchen, z. B. an Muskeln sehr bequem die Erregbarkeit. Da viele Zellen typische osmotische Eigenschaften haben, die sich beim Absterben rasch ändern, kann man unter Umständen auch diese prüfen, am besten durch wiederholte Wägung in isotonischer und hypotonischer Ringerlösung.[1])

Für die Erhaltung der meisten Organe ist die wichtigste Bedingung eine genügende Sauerstoffversorgung der Zellen. Diese zu er-

[1]) Vgl. darüber: *Siebeck*, *Pflügers* Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. **148**, S. 443 (1912).

reichen, werden im allgemeinen zwei prinzipiell verschiedene Wege eingeschlagen: Entweder man durchblutet die Organe künstlich oder man läßt sie direkt in einer Nährlösung schwimmen. Da die Methoden der künstlichen Durchblutung in einem anderen Teile dieses Handbuches behandelt werden[1], beschränke ich mich auf Angaben, die für die andere Anordnung zu beachten sind.

Die Organe müssen möglichst klein sein, denn nur dann kann man damit rechnen, daß alle Zellen gleichmäßig mit Sauerstoff versorgt werden. Diese geschieht ja lediglich durch Diffusion des Sauerstoffes; sind die Zellen durch eine zu dicke Schicht von der gesättigten Lösung getrennt, so wird der von ihnen verbrauchte Sauerstoff nicht rasch genug ersetzt. Da die Geschwindigkeit der Diffusion außerdem vom Partiardruck abhängig ist, muß dafür Sorge getragen werden, daß der Sauerstoffpartiardruck in der Nährlösung während des Versuches möglichst wenig sinkt. Sonst leiden die Zellen im Innern des Organes infolge zu langsamer Diffusion an Sauerstoffmangel. Durch diese Verhältnisse kann bei Versuchen mit Organen eine Abhängigkeit der Oxydationen in der Zelle vom Sauerstoffpartiardruck vorgetäuscht werden, während es sich tatsächlich um eine Erstickung eines Teiles der Zellen handelt.

Außer der Sauerstoffversorgung spielt die Temperatur, bei der die Organe gehalten werden, eine große Rolle. Man kann ganz allgemein sagen, daß überlebende Organe um so empfindlicher sind, je höher die Temperatur ist. Schon aus diesem Grunde ist es immer vorteilhaft, überlebende Organe von Kaltblütern zu benützen. Diese können meist ohne Schaden auf beliebige Temperaturen bis zu 0° abgekühlt werden. Bei 0—4° kann man z. B. Froschmuskeln mehrere Tage aufbewahren, ohne daß die Erregbarkeit merklich abnimmt. Es empfiehlt sich, die Organe außerhalb der eigentlichen Versuchsperioden immer bei solch niederen Temperaturen aufzubewahren und die Versuchstemperatur so nieder zu wählen, als es die besondere Aufgabe erlaubt.

Es sind nun noch einige Bemerkungen über die Nährlösungen nötig.

Für Froschorgane ist im allgemeinen eine einer 0·7%igen NaCl-Lösung isotonische Ringerlösung (6·5 *g* NaCl, 0·2 *g* KCl, 0·3 *g* $CaCl_2$, 1000 Wasser) am meisten zu empfehlen. Die Lösung wird mit $NaHCO_3$ oder, wenn keine störende CO_2-Entwicklung zu befürchten ist, mit $\frac{1}{10}$-n-NaOH-Lösung neutralisiert, so daß sie mit Phenolphthalein eben schwach rosa, mit Neutralrot gelbe Farbe gibt. Soll der Einfluß verschiedener Reaktion geprüft werden, so müssen die Vorschriften über die Herstellung bestimmter H-Ionenkonzentrationen beachtet werden.

Obwohl ein „aseptisches" Vorgehen meist nicht möglich und auch nicht nötig ist, so empfiehlt es sich doch, die Instrumente auszukochen;

[1] Vgl. den Abschnitt von *Franz Müller* im dritten Bande dieses Handbuches, S. 321.

wird dazu Sodalösung benützt, so muß diese durch Übergießen von steriler Kochsalzlösung entfernt werden, da Soda die Gewebe schädigt. Besonders wenn die Versuchstemperatur hoch (z. B. 37°) ist, sollte nach Möglichkeit aseptisch gearbeitet werden. Die Präparation soll rasch ausgeführt werden, die Tiere dürfen nur unmittelbar davor getötet werden. Man muß jedes unnötige Berühren der Organe, vor allem mit Metallinstrumenten, vermeiden. Müssen die Organe selbst angefaßt werden, so benützt man zweckmäßig Pinzetten aus Glas (siehe Fig. 5). Wo das zu untersuchende Gewebe durchtrennt werden muß, soll dies mit scharfen, gut schneidenden Instrumenten geschehen. Sofort nach beendeter Präparation werden die Organe in Gläschen mit der Nährlösung gebracht.

Fig. 5.



Um verschiedene Versuche miteinander vergleichen zu können, bezieht man die Ergebnisse am einfachsten auf die Gewichtseinheit. Bei Organen, die eine erhebliche und wechselnde Zwischenflüssigkeit haben, ist es besser, den Trockengehalt oder auch den Stickstoff zu bestimmen.

Spezieller Teil.

Ich beschreibe zuerst die Methoden zur Untersuchung der Oxydationsgeschwindigkeiten. Diese gliedern sich einfach in solche zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauches und solche zur Bestimmung der Kohlensäurebildung. An diese anschließend beschreibe ich die Messung von Gärungsgeschwindigkeiten, speziell an Hefe. Schließlich wäre noch die Untersuchung der Wärmebildung bei beiden Prozessen zu erwähnen. Da diese Methoden aber erst eine Darstellung gefunden haben, zu der nichts hinzuzufügen ist, sehe ich hier von einer Wiederholung ab.[1])

Auch die für Versuche an Zellen, besonders an Seeigeleiern, vielfach anwendbare Methode der Sauerstoffbestimmung nach *Winkler* und *Schützenberger* sind in einem anderen Teile dieses Handbuches beschrieben.[2])

I. Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit.

Erste Methode.

Prinzip der Methode. Die Zellen oder Organe und die Lösung, in der sie schwimmen, werden in einem Röhrchen luftdicht abgeschlossen. Nach dem Versuche wird bestimmt, wieviel Sauerstoff aus der Löung verschwunden ist, d. h. wieviel Sauerstoff die vor dem Versuche an der Luft

---

[1]) Vgl. *Rubner*, Mikrokalorimetrie in *Tigerstedts* Handbuch der physiolog. Methodik. Bd. 1. Abt. 3. S. 150. (1913).

[2]) In dem Abschnitt über „Biologische Gasanalyse“ von *Franz Müller*. Bd. 3. S. 634. Ferner in dem Artikel von *Henze*, „Untersuchungen an Seetieren“. Bd. 3. S. [illegible]

gesättigte Lösung aufnimmt, wenn sie wieder mit Luft gesättigt wird. Damit in einem kleinen Volumen ein reichlicher Sauerstoffvorrat gegeben ist, suspendiert man in der Lösung kernlose, nicht merklich atmende rote Blutkörperchen, die mit Sauerstoff gesättigt sind. Wird der Sauerstoffverbrauch kernhaltiger, roter Blutkörperchen untersucht, so dienen diese selbst gleichzeitig als Sauerstoffträger.

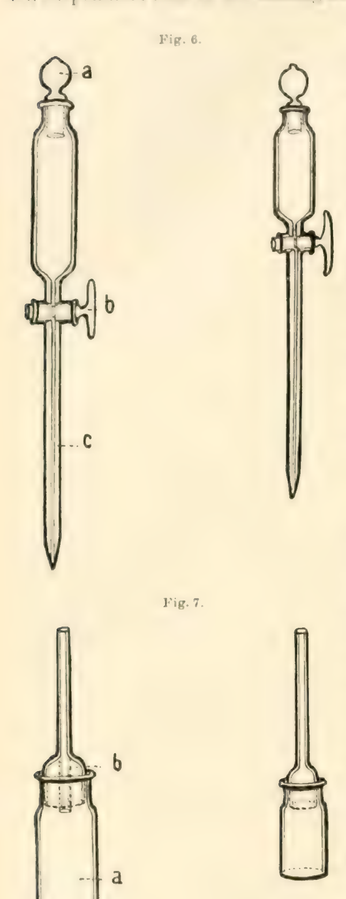


Fig. 6.

Fig. 7.

Apparate. Zum Versuche werden die Zellen oder Organe mit der Nährlösung in ein Oxydationsröhrchen gebracht (Fig. 6). Das eine Ende des Röhrchens, dessen Größe nach den Versuchsbedingungen gewählt wird, kann durch einen eingeschliffenen Glasstopfen *(a)* luftdicht verschlossen werden. Am andern, verjüngten Ende ist ein Glashahn *(b)* angesetzt, der das Röhrchen mit einer etwa 5—7 *cm* langen, unten spitz auslaufenden Kapillare verbindet *(c)*. Über die Größe des Röhrchens vgl. S. 31 f.

Zur Analyse wird an ein *Barcroft*sches Manometer[1]) ein Absorptionsgefäß angeschlossen (Fig. 7). Das Glasgefäß *(a)* wird durch den eingeschliffenen Stopfen *(b)* verschlossen, der oben in eine nicht zu enge Glaskapillare ausläuft. Die Glaskapillare muß die gleiche Weite haben, wie das Manometerrohr, an das sie durch einen dickwandigen Gummischlauch (sogenannten Druckschlauch) fest angeschlossen wird. Die Verbindung wird am sichersten so hergestellt, daß man beide Glasrohre ein gutes Stück (etwa 2—3 *cm*) in den Schlauch dreht, so daß in der Mitte Glas auf Glas kommt; man erkennt das an dem eigentümlichen Knirschen. Dann zieht man das eine Rohr ein klein wenig zurück. Es ist bequem, den Gummischlauch stets am Manometerrohr zu lassen. Unter Umständen (wenn man stets gleiche Apparate be-

[1]) Vgl. dieses Handbuch, Bd. **3**, S. 685.

nützt und wenn keine Beschmutzung vor allem mit Bakterien zu befürchten ist) kann man auch das Oberteil des Absorptionsgefäßes im Schlauche stecken lassen. Unter diesen Bedingungen kann man auch nach *Barcroft* das Oberteil an das Manometerrohr anschmelzen.

Aichung der Gefäße. Der Inhalt der Gefäße, der bekannt sein muß, wird durch Wägung mit destilliertem Wasser von bekannter Temperatur (am besten Zimmertemperatur) festgestellt. Das sorgfältig gereinigte und getrocknete Oxydationsröhrchen wird halb mit Wasser gefüllt; man läßt ein wenig Wasser durch den Hahn und die Kapillare ablaufen und füllt dann bis zum oberen Rande mit Wasser auf, wobei man das Haftenbleiben von Luftblasen sorgfältig vermeiden muß. Schließlich drückt man den Glasstöpsel in den mit Wasser gefüllten Hals ein. Das so vollständig gefüllte Röhrchen wird auf einer gewöhnlichen Wage gewogen. Danach öffnet man den Stopfen und läßt das Wasser durch Hahn und Kapillare langsam abfließen bis oben an die Hahnbohrung. Ist das Gläschen gut gereinigt und läßt man das Wasser langsam abfließen, so bleibt kein störendes, jedenfalls ein ganz konstantes Quantum Wasser an der Wand haften. Nun wird das Röhrchen zurückgewogen. Die Differenz beider Gewichte gibt den Inhalt des verschlossenen Röhrchens bis zur Hahnbohrung, genau das Volumen, das zur Rechnung erforderlich ist.

Das Absorptionsgefäß wird gut gereinigt und getrocknet gewogen, vollständig (ohne Luftblasen) mit Wasser gefüllt und wieder gewogen. Das Füllen geschieht am besten in der Weise, daß man das offene Gefäß bis zum Überlaufen füllt und dann (in einer größeren Schale) unter Wasser den Stopfen aufdrückt. Auf diese Weise läßt sich leicht erreichen, daß das ganze Gefäß, mit Stöpsel und Glaskapillare, vollständig mit Wasser gefüllt ist.

Es genügt, die Volumina etwa auf 1–2% genau zu bestimmen.

Für die Berechnung der Resultate kommt es auf den Gasraum an, der nach Einfüllen der Flüssigkeit aus dem Oxydationsröhrchen im Absorptionsgefäße und in dessen Verbindung mit dem Manometer besteht.

Daher muß man auch den Inhalt des Manometers vom Niveau der Manometerfüllung an bis zum Schlauchanschluß kennen. Die Aichung geschieht durch Auswägen mit Quecksilber.

Man kann auch die Gefäße in Verbindung mit dem Manometer aichen. Man muß dann nur durch Auswägen mit Quecksilber bestimmen, welchen Inhalt eine bestimmte Länge des Manometerrohres hat. (Man füllt etwas Hg in das Manometerrohr, mißt die Länge der Säule an der Skala, gießt dann das Hg ohne Verlust auf ein auf der Wage austariertes Schälchen und wiegt es.) Die mit dem Manometer verbundenen Gefäße[1] werden wie bei der Analyse in das Wasserbad gehängt. Temperaturausgleich wird abgewartet. Bei offenem Manometerhahn wird die Flüssigkeit in dem mit

---

[1]) Die Bestimmung wird genauer, wenn die Gefäße mit (einer gewogenen Menge) Wasser gefüllt sind.

dem Analysengefäße verbundenen Schenkel auf eine bestimmte Marke eingestellt und dann der Hahn geschlossen. Nun stellt man durch Drehen der Schraube am Manometer auf einen Unterdruck ein, auch die Flüssigkeit in dem geschlossenen Schenkel wird sinken. Man kann dann die Volumenänderung und die entsprechende Druckänderung, die der Gasraum erleidet, feststellen. (Die Volumenanderung durch Ablesung am geschlossenen Schenkel auf Grund der vorhin besprochenen Aichung, die Druckänderung dadurch, daß man von der Differenz des Standes im freien Schenkel vor und nach der Druckänderung die Differenz des Standes im geschlossenen Schenkel abzieht.) Auf Grund der Gasgesetze läßt sich das Volumen leicht berechnen:

$$Vx : (Vx + V) = (10.000 - p) : 10.000$$

$$Vx = \frac{V.(10.000 - p)}{p}$$

wenn Vx der gesuchte Inhalt des Analysengefäßes, des Verbindungsstückes und der Manometerkapillare bis zur Marke, p die gefundene Druckabnahme, V die Volumenzunahme und 10.000 der Atmosphärendruck mit der Manometerflüssigkeit gemessen ist. Da V mit der Größenordnung 10.000 multipliziert wird, ist das Resultat nur brauchbar, wenn V genau bestimmt ist.

Die Aichung durch eine mit bestimmter Sauerstoffbindung oder -entwicklung verlaufende chemische Reaktion im Analysengefäße nach *Barcroft* hat sich für diese Anordnung nicht bewährt.

Zu den Versuchen ist außerdem erforderlich: ein gut regulierter Thermostat, der auf die gewünschte Versuchstemperatur eingestellt ist. In dem Thermostaten dreht sich um ihre horizontale, feste Achse eine Scheibe aus Weißblech, auf der an beiden Enden senkrecht umgebogene Federn zum Halten der Oxydationsröhrchen aufgenietet sind (vgl. Fig. 8). Die Enden der Federn sind durchbohrt; die eine Durchbohrung läßt eben die Spitze der Kapillare des Oxydationsröhrchens durchtreten, die andere paßt an die Spitze von dessen Glasstöpsel. Wie die Oxydationsröhrchen durch die Federn gehalten werden, geht am besten aus der Abbildung hervor.

Für die Analyse braucht man ein (praktisch durch ein Gebläse) mischbares Wasserbad von Zimmertemperatur, in das die Manometer mit den Absorptionsgefäßen gehängt werden, genau wie bei der Gasanalyse nach *Haldane-Barcroft*.

Schließlich haben sich die auf Fig. 9 und 10 abgebildeten Halter und Stative, deren Anwendung aus der Figur unmittelbar ersichtlich ist, sehr bewährt.

Für die Analysen werden folgende Lösungen benützt:

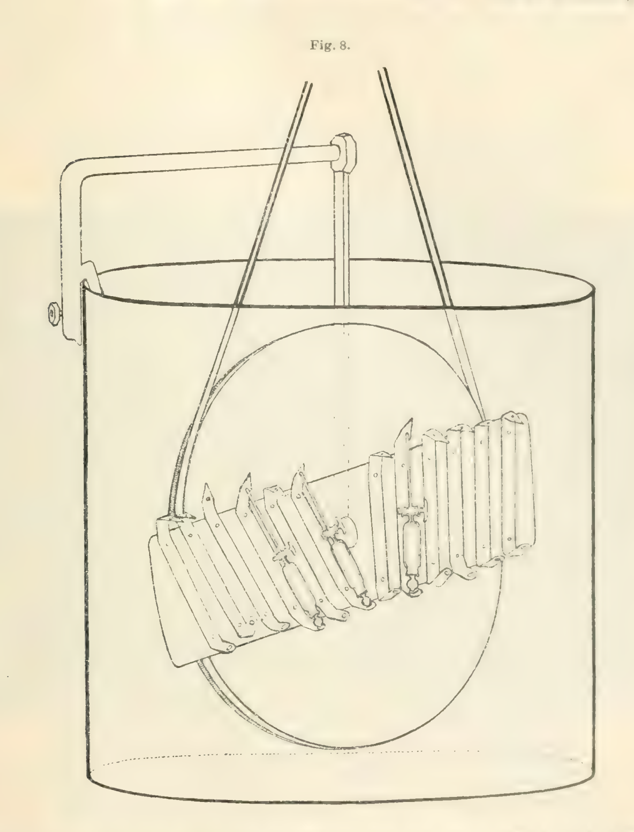
1. Ammoniaklösung: 125 *cm*³ CO_2-freie $\frac{1}{10}$n-NaOH, 125 *cm*³ Wasser, 0·7 *g* NH_4Cl, 1·5 *g* Saponin, 1 *cm*³ 20%ige alkohol. Lösung von Phenylurethan.


PROPERTY LIBRARY
N. C. State College

2. Die Manometerfüllung (nach Vorschlag von *Brodie*) 500 cm^3 Wasser, 23 *g* Na Cl, 5 *g* Natr. choleinic. Merck, etwas Thymol.

Die Lösung soll das spezifische Gewicht 1·034 haben, dann übt eine Säule von 10.000 *mm* den Druck einer Atmosphäre aus. Die Lösung hat

Fig. 8.



den Vorzug, daß sie nicht an der Wand der Kapillare haftet und daß bei dem spezifischen Gewichte die Berechnung der Resultate vereinfacht ist.

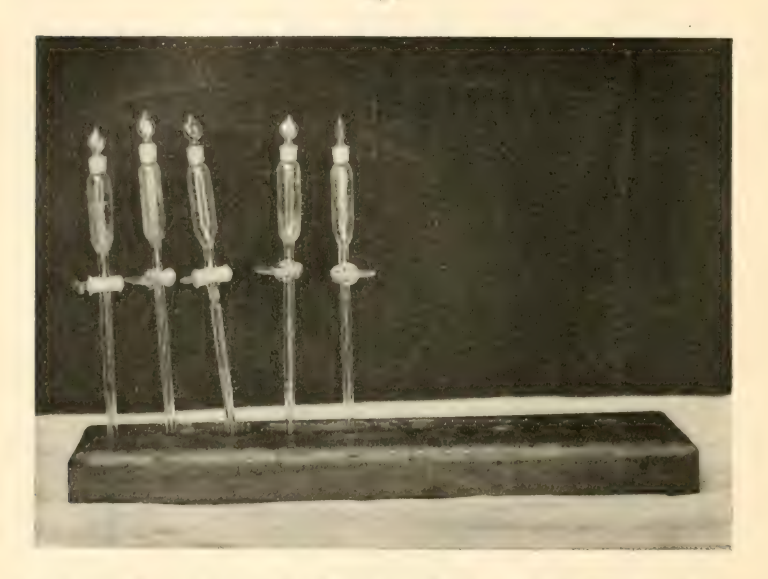
Ausführung eines Versuches.

1. Bereitung der Blutkörperchensuspension.

Dienen die Blutkörperchen nur als Sauerstoffträger, so benützt man Säugetierblut, am besten Rinderblut, das man sich in größerer Menge

aus einem Schlachthofe beschaffen kann. Bei Versuchen mit atmenden Blutkörperchen wählt man nach dem, was S. 16 gesagt ist, verfährt im übrigen ganz gleich. Das Blut muß sauber entnommen werden. Man läßt es am besten direkt aus einer in ein Blutgefäß eingeführten Kanüle in ein dickwandiges Glas mit eingeschliffenem Glasstopfen, in das man vorher einige Glasperlen gegeben hat, einfließen. Das Blut wird dann 15—20 Minuten lang stark geschüttelt, bis man an dem Auftreten des hellen Gerinnsels erkennt, daß das Blut vollständig defibriniert ist. Nun filtriert man durch Verbandgaze, füllt das Filtrat in die Gefäße für die Zentrifuge.

Fig. 9.



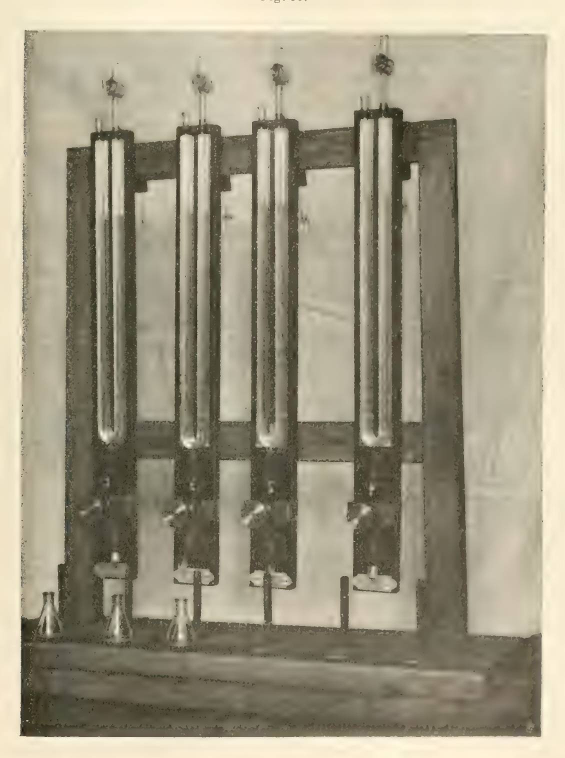
Man zentrifugiert, hebert das Serum sorgfältig ab, gießt 0·9% NaCl oder Ringerlösung auf, schüttelt die Blutkörperchen gut durch und zentrifugiert wieder. Dieses Auswaschen wiederholt man im ganzen 3mal. Man muß das Serum sorgfältig auswaschen, da kleine Spuren Serum die Atmung wesentlich hemmen können. Schließlich pipettiert man die Blutkörperchen in ein abgemessenes Volumen Ringerlösung, am besten in einen verschließbaren Erlenmeyerkolben.

Die Dicke der Aufschwemmung richtet man nach dem Versuche ein, so daß in jedem Fall genügender Sauerstoffvorrat gewährleistet ist. Meist genügt eine 10%ige Suspension. Bei Versuchen mit atmenden Blutkörperchen benützt man konzentriertere Suspensionen.

Das Blut läßt sich, solange das Serum nicht ausgewaschen ist, einige Tage auf Eis aufbewahren, je nach der mehr oder weniger „sterilen“ Entnahme; ist das Serum ausgewaschen, so ist es erheblich weniger haltbar.

Die Blutkörperchensuspension, die für die Versuche als Nährlösung dient, wird nun mit Luft gesättigt bei der Temperatur, bei der der Ver-

Fig. 10.



such ausgeführt werden soll. Zu dem Ende schüttelt man die Suspension in einem Glaskolben, der nur mit einem Wattestopfen verschlossen ist, in dem für den Versuch eingestellten Thermostaten. Von dem Augenblicke an, in dem die Suspension die Temperatur des Thermostaten angenommen hat (je nach der Menge etwa 10—15 Minuten), muß noch 10 Minuten lang gut geschüttelt werden. Sättigt man die Suspension bei zu niederer Temperatur, so entstehen beim Erwärmen der Lösung im Versuche Gas-

blasen (Abnahme des Absorptionskoeffizienten bei höherer Temperatur), die leicht Fehler verursachen. Kühlt sich die Flüssigkeit im Versuche ab, so können sich infolge der Kontraktion der Flüssigkeit ebenfalls Gasblasen bilden.

2. Die gesättigte Blutkörperchensuspension wird nun in die Oxydationsröhrchen eingefüllt. Man stellt in einem Gestell (vgl. Fig. 9) eine Reihe Röhrchen vor sich auf, pipettiert in diese von der Suspension, von den zu prüfenden Lösungen, von der zu untersuchenden Zellsuspension, oder man gibt das gewogene Organ zu, je nach dem Plane der Untersuchung. Es läßt sich dabei sehr gut quantitativ arbeiten, man muß nur dafür Sorge tragen, daß die Röhrchen vollständig (auch der Hahn und der Ausfluß) mit der Lösung angefüllt sind. Zuletzt drückt man den (nicht gefetteten!) Glasstopfen auf und notiert die Zeit, zu der man das Röhrchen auf die Scheibe in den Thermostaten gibt. Arbeitet man nicht mit Organen, so muß man in die Röhrchen vor dem Füllen eine Glasperle geben, damit die Zellsuspension genügend gemischt wird.

Es ist stets notwendig, ein „Kontrollröhrchen" anzusetzen, d. h. ein Röhrchen ganz entsprechend mit der Suspension zu füllen, in dem kein Sauerstoffverbrauch durch Zelltätigkeit stattfindet. Untersucht man Blutzellen oder eine Aufschwemmung von Bakterien, so werden die Oxydationen mit 0·2 *cm*³ einer 1%igen KCN-Lösung unterdrückt; bei Versuchen mit überlebenden Organen setzt man ein Röhrchen ohne Organ an.

Man befestigt nun die Röhrchen auf der Scheibe im Thermostaten, läßt sie dauernd rotieren und unterbricht nach der vorgesetzten Zeit. Kann man die Analyse nicht unmittelbar nach dem Versuche ausführen, so legt man die Röhrchen, nachdem man den Ausflußhahn geöffnet hat, auf Eis. (Wenn man den Hahn nicht öffnet, so entstehen bei der Kontraktion der Flüssigkeit leicht Gasblasen.) Auf Eis kann man die Röhrchen einige Stunden liegen lassen; unter gewöhnlichen Bedingungen findet bei 0° in dieser Zeit kein merklicher Sauerstoffverbrauch statt.

Ist die Versuchsdauer sehr kurz und untersucht man gleichzeitig eine größere Reihe Proben, so muß man die Röhrchen auch gleich nach dem Ansetzen in Eis legen und dann alle gleichzeitig in den Thermostaten bringen, damit alle genau gleich lange Versuchszeit haben.

3. Die Analyse.

Man richtet sich so viele Manometer und Analysengefäße, als man Oxydationsröhrchen im Gebrauche hat. Sollte man aus irgend einem Grunde keinen Kontrollversuch nötig haben, so muß ein weiteres Manometer mit Gefäß als Thermobarometer benutzt werden (wie bei der Blutgasanalyse nach *Barcroft*). Nachdem die am Schliffe gut gefetteten Deckel der Gefäße an das Verbindungsstück der Manometer angeschlossen sind (vgl. S. 22), stellt man die Gefäße vor sich auf, bequem in dem Stativ, das Fig. 10 abgebildet ist. Man füllt dann aus einer Bürette in jedes ein bestimmtes Volumen der Ammoniaklösung, je nach Größe der Gefäße. Man muß so viel einfüllen, daß die Lösung in den Gefäßen mindestens eine

etwa 1 *cm* hohe Schicht bildet, weil diese Schicht verhüten soll, daß die unterschichtete Lösung aus den Röhrchen aus der Luft Sauerstoff aufnehme, während der Apparat zum Ausgleich der Temperatur im Wasser hängt.

Sind die Analysengefäße so gerichtet, so nimmt man die Oxydationsröhrchen der Reihe nach, öffnet bei geschlossenem Hahn den Stöpsel, führt die Spitze des Ausflusses an den Boden der Analysengefäße, unter die Ammoniaklösung und läßt durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes die Lösung ganz langsam aus dem Röhrchen ausfließen. Arbeitet man mit der nötigen Vorsicht, so läßt sich leicht erreichen, daß die Lösungen sich nicht mischen, sondern die Ammoniaklösung ungefärbt über der Blutkörperchensuspension schwimmt. Nun bringt man die Gefäße, ohne zu schütteln, an die zugehörigen Stopfen, drückt sie so fest ein, daß der Schliff nicht mehr gedreht werden kann. Die Manometer werden dann in das Wasserbad von Zimmertemperatur gehängt, man läßt den Hahn des Manometers 10—15 Minuten offen, mischt während dieser Zeit das Wasserbad gründlich. Die Manometerfüllung in den mit dem Analysengefäße verbundenen Schenkel wird auf eine bestimmte Marke eingestellt. Ändert sich dann der Stand des Manometers nicht mehr, wenn der Hahn geschlossen wird, so hat sich die Temperatur ausgeglichen. Man schüttelt nun die Gefäße energisch, vermeidet aber dabei die Gefäße mit der Hand anzufassen, um sie nicht zu sehr zu erwärmen, und hängt die Apparate wieder in das Wasserbad. Wenn die Temperatur sich ausgeglichen hat, was sehr rasch der Fall ist, stellt man die Manometer so ein, daß die Manometerflüssigkeit in dem mit dem Gefäße verbundenen Schenkel an der gleichen Marke steht, wie zuvor bei offenem Hahn, und liest den Stand im freien Schenkel ab. Dann wird wieder geschüttelt, abgewartet bis zum Temperaturausgleich und wieder abgelesen. Dies wird so lange wiederholt, bis bei heftigem Schütteln keine Druckabnahme mehr erfolgt. Ist das der Fall, so stellt man die Flüssigkeit in dem mit dem Gefäße verbundenen Manometerschenkel genau auf die Marke ein und notiert den Stand im freien Schenkel. Darauf öffnet man den Hahn des Manometers, stellt in dem mit dem Gefäße verbundenen Schenkel wieder auf die Marke ein und liest wieder den Stand im freien Schenkel ab. Die Differenz der beiden Ablesungen gibt die Druckabnahme an, die das Gas in dem Gefäße bei gleichem Volumen erlitten hat, als die Lösung wieder mit Luft gesättigt wurde.

4. Berechnung des Sauerstoffverbrauches.

Es ist zu berechnen, wieviel Sauerstoff das Blut, das vor dem Versuche mit Luft gesättigt war, aufnimmt, wenn es wieder mit Luft gesättigt wird, oder genauer, wieviel Sauerstoff es mehr aufnimmt als das ganz gleich behandelte, in dem aber kein Sauerstoff durch Zellatmung verschwand (in dem entweder kein atmendes Organ sich befand oder in dem die Atmung durch einen narkotischen Stoff unterdrückt war). Die Absorption von Sauerstoff in der Flüssigkeit in dem durch das Manometer

angeschlossenen Gefäße bewirkt eine Druckabnahme. Die Kohlensäure wird von der Ammoniaklösung gebunden, das Volumen des Gasraumes ist unverändert, man kann also direkt aus der Druckabnahme und dem Volumen des Gasraumes den Sauerstoffverbrauch berechnen:

$$O_2\text{-Verbrauch} = \frac{p \cdot v}{p_0 \cdot (1 + \alpha t)},$$

wenn p die Druckabnahme (vgl. unten), v das Volumen des Gasraumes, p_0 der mit der Manometerflüssigkeit gemessene Atmosphärendruck und t die Temperatur des Wasserbades ist. Durch diese Formel wird der Sauerstoffverbrauch angegeben, reduziert auf 0° und Atmosphärendruck (10.000 *mm* Manometerfl. = 760 *mm* Hg). Da das Volumen des Gasraumes in Kubikzentimeter angegeben ist, bezieht sich die Zahl für O_2-Verbrauch auch auf Kubikzentimeter.

Das Volumen des Gasraumes (v) wird folgendermaßen berechnet: Zu dem durch Wägung mit Wasser festgestellten Volumen des Analysengefäßes (vgl. S. 23) wird der Inhalt der Kapillare des Manometers vom Verbindungsstück bis zum Stande der Manometerflüssigkeit addiert.[1] Von dieser Summe wird das Volumen der zugesetzten Flüssigkeit abgezogen: 1. das an der Bürette abgelesene Volumen der Ammoniaklösung; 2. das Volumen der Suspension, die dem bestimmten Inhalte des Oxydationsröhrchens (bis zur Hahnbohrung) entspricht. Die Masse eines zugesetzten Organes muß eventuell von dem Inhalte des Oxydationsröhrchens abgezogen werden.

Die Druckabnahme (p) bedarf einer Korrektur. Die Lösung wird bei der Analyse bei anderer Temperatur gesättigt als vor dem Versuche; die Blutkörperchen werden durch die Ammoniaklösung und das Saponin aufgelöst und das gelöste Hämoglobin bindet nicht die gleiche Gasmenge wie das in den Blutkörperchen gebundene; in dem Analysengefäße wird Kohlensäure (durch die Ammoniaklösung) gebunden. Die Temperatur des Wasserbades oder der Barometerstand können sich während der Analyse ändern. Alle diese Fehler werden durch die genau unter gleichen Bedingungen vorgenommene Analyse des Kontrollröhrchens ausgeglichen, wenn man von der Druckabnahme, die die Analyse der Versuchsröhrchen ergab, die gleichsinnig abgelesene Druckänderung, die sich bei der Kontrollanalyse ergab, abzieht. (Wenn der Druck bei dieser Analyse ansteigt, so muß er zu der Druckabnahme hinzuaddiert werden.) Die Kontrollanalyse dient so zugleich als Thermobarometer.

Benützt man ein besonderes Thermobarometer, so muß man, wenn die Analysengefäße sehr klein sind, bedenken, daß ein Fehler dadurch entstehen kann, daß nicht der ganze Gasraum die Temperatur des Wasserbades, sondern die Kapillare des Manometers und ein Teil der Verbindung (soweit er nicht unter Wasser steht) Zimmertemperatur hat. Da ja das

---

[1] Bei der Aichung durch Herstellung eines Unterdruckes erhält man unmittelbar diese Summe.

Wasserbad annähernd Zimmertemperatur hat, kommt die Differenz meist nicht in Betracht. Dieser Fehler läßt sich dadurch vermeiden, daß man den Gasraum des Thermobarometers ebenso groß macht wie den des Analysengefäßes. Außerdem empfiehlt es sich, bei kleinen Gefäßen Manometer mit engen Kapillaren zu benützen.

Bei der Analyse wird Sauerstoff von der Flüssigkeit absorbiert, der Sauerstoffpartiardruck in dem Gefäße muß also abnehmen. Das hat zur Folge, daß die Flüssigkeit etwas weniger Sauerstoff aufnimmt, als bei normalem Sauerstoffpartiardruck, also auch als sie vor dem Versuche enthielt. Das Resultat ist demnach etwas zu klein. Da die ganze Druckänderung durch Sauerstoffbindung zustande kommt, nimmt der Sauerstoffpartiardruck um die abgelesene Druckabnahme ab. Die Flüssigkeit enthält also

$$\frac{F \,.\, a \,.\, p}{10.000}$$

weniger Sauerstoff als vor dem Versuche, wenn F das Volumen der Flüssigkeit, a der Absorptionskoeffizient des Sauerstoffes bei der Temperatur des Wasserbades ist. (Absorptionskoeffizient gleich dem Gasvolumen, gemessen bei 0° und 760 *mm* Hg-Druck, das 1 *cm*³ der Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur aufnimmt, wenn der Partiardruck dieses Gases 760 *mm* ist.

Das Verhältnis der Korrektur zum unkorrigierten Werte ist gleich

$$\frac{F \,.\, a\,(1 + \alpha t)}{v}$$

αt kann als ein Bruchteil (zirka $\frac{20}{273}$) der Korrektur vernachlässigt werden; da a (bei 20°) = 0·03 ist, erhält man den relativen Wert der Korrektur, wenn man das Verhältnis der Flüssigkeitsmenge zum Gasraume mit 0·03 multipliziert. Z. B.: Bei einer Flüssigkeitsmenge von 3 *cm*³ und einem Gasraume von 10 *cm*³ beträgt der relative Wert der Korrektur $\frac{3 - 0{\cdot}03}{10}$, also etwa 1%. In dieser Weise ist die Korrektur zu berechnen; meist kommt sie nicht in Betracht.

Die genaue Formel lautet:

$$O_2\text{-Verbrauch} = \frac{p \,.\, v}{(1 + \alpha t) \,.\, 10.000} + \frac{F \,.\, a \,.\, p}{10.000}.$$

Die Größe der Gefäße ist nach folgenden Gesichtspunkten einzurichten: je kleiner der Gasraum im Analysengefäße, desto größer ist der Ausschlag bei gleichem Sauerstoffverbrauche. Erwartet man also kleinen Sauerstoffverbrauch, so wird man den Gasraum klein machen. Das erreicht man dadurch, daß man die Gefäße klein macht, oder dadurch, daß man mehr Flüssigkeit einfüllt (Ammoniaklösung oder Suspension). Dabei muß man aber bedenken, daß viel Flüssigkeit und wenig Luft ungünstige Bedingungen für die Sättigung der Lösung bilden. Keilförmige Gefäße sind etwas günstiger als die gewöhnlichen, aber auch mit diesen kommt man bald an eine Grenze. Das Oxydationsröhrchen ist so groß zu wählen, daß genügender Sauerstoffvorrat gewährleistet ist, zu großes Volumen ist zu vermeiden, weil dann entweder die Sättigung bei der Analyse erschwert ist oder zu große Analysengefäße notwendig werden.

Einige Beispiele mögen das erläutern.

Für die Untersuchung der Oxydationen an Vogelblutkörperchen sind Oxydationsröhrchen von etwa 10 *cm*³ Inhalt, Analysengefäße von etwa 50 *cm*³ zweckmäßig. (Der Ausschlag hängt dann von der Dichte der Suspension und von der Anämisierung ab.)

Für Froschorgane sind kleinere Gefäße vorzuziehen, etwa Oxydationsröhrchen von 3—5 *cm*³ und Analysengefäße von 10—15 *cm*³.

Womöglich richtet man die Größe der Gefäße und die Menge des benutzten Materiales so ein, daß man bei unbeeinflußter Zellfunktion eine Druckabnahme von 100 *mm*, mindestens 50 *mm* erhält.

Fehlerquellen.

Wenn alle besprochenen Vorsichtsmaßregeln genau eingehalten werden, findet man bei Doppelanalysen stets bis auf den Ablesungsfehler übereinstimmende Resultate. Die Ablesung ist bei den neuen Manometern mit Spiegeln sicher auf 1—2 *mm* genau. Danach ist der relative Fehler zu berechnen.

Von unvermeidlichen Fehlern kommt sonst nur noch die Möglichkeit in Betracht, daß die sauerstoffarme Suspension beim Überfüllen in das Analysengefäß oder bei der Analyse während des Temperaturausgleiches aus der Luft Sauerstoff aufnimmt. Daß die unter die Ammoniaklösung unterschichtete Lösung auch in längerer Zeit keine meßbare Menge Sauerstoff aufnimmt, läßt sich dadurch beweisen, daß man von Doppelanalysen die eine gleich nach dem Temperaturausgleich, die andere erst nach einer Stunde oder mehr durch Schütteln sättigt. Man wird sich dann davon überzeugen, daß beide gleich viel Sauerstoff aufnehmen.

Daß durch Sauerstoffaufnahme beim Überfüllen der Lösung kein störender Fehler entsteht, ergibt sich schon aus der Erfahrung, daß Doppelanalysen, auch wenn nicht ganz gleich verfahren wird, stets übereinstimmen. Außerdem kann man zur Prüfung folgenden Versuch machen: Man bestimmt die Sauerstoffbindung von ausgepumptem Blute; bei der Berechnung muß natürlich die Absorption von Luft (nach dem Absorptionskoeffizienten) berücksichtigt werden. Die Sauerstoffbindung muß der Sauerstoffkapazität entsprechen; da nach neueren Untersuchungen[1] diese Sauerstoffkapazität, d. h. die Menge Sauerstoff, die pro 1 *g* Hämoglobin (oder pro 1 *g* Eisen) vom Blute bei Sättigung an der Luft gebunden wird, konstant ist, kann man den gefundenen Wert direkt mit dem aus den zitierten Untersuchungen bekannten vergleichen.

---

[1]) *Butterfield*, Zeitschr. f. physiol Chemie. Bd. **62**, S. 173 (1909); *Masing* und *Siebeck*, Archiv f. klin. Med. Bd. **99**, S. 130 (1910); *Peters*, Journ. of Physiol. Vol. **44**, p. 131 (1912). *Masing* und *Siebeck* sowie auch *Peters* berechnen, daß mit Sauerstoff vollständig gesättigtes Hämoglobin 2 Atome Sauerstoff auf jedes Atom Eisen gebunden hat.

II. Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit.

Zweite Methode.

Prinzip der Methode.

Während des Versuches wird die Nährlösung dauernd mit Luft gesättigt, es wird bestimmt, wieviel Sauerstoff die Lösung aus der Luft aufnimmt. Das läßt sich leicht dadurch erreichen, daß die Lösung in einem abgeschlossenen Raume ständig geschüttelt wird, während alle entstehende Kohlensäure absorbiert wird. Die Sauerstoffbindung kann dann einfach durch Messung der Druckabnahme in dem Gefäße bestimmt werden.

Die Vorzüge dieser Methode bestehen 1. darin, daß es nicht notwendig ist, Blutkörperchen als Sauerstoffträger in der Lösung zu suspendieren. Das ist vielfach von Vorteil, z. B. wenn Zellen in Lösungen untersucht werden sollen, die Blutkörperchen schädigen, wenn Blutkörperchen den Gleichgewichtszustand stören würden, z. B. bei alkalischen Lösungen etc., 2. ist es für viele Untersuchungen vorteilhaft, daß man bei dieser Anordnung während des Versuches zu jeder beliebigen Zeit ablesen kann. Dadurch wird eine einfache Kontrolle möglich, ob dauernde, gleichmäßige, stationäre Verhältnisse gegeben sind. Schließlich wird 3. das Überfüllen der sauerstoffarmen Lösung in das Analysengefäß vermieden; bei sehr kleinen Mengen und kleinen Ausschlägen könnte ja bei diesem Überfüllen durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft ein Fehler entstehen.

Diesen Vorteilen stehen gewisse Schwierigkeiten gegenüber: es muß vor allem geprüft werden, ob die Lösung dauernd mit Luft gesättigt, ob also genügende Sauerstoffversorgung der Zellen sichergestellt ist, und weiter, ob alle entstehende Kohlensäure gebunden wird.

O. Warburg führte einige Versuche im physiologischen Institut in Cambridge bei Prof. *Barcroft* aus. In dem Analysengefäße, das bei der oben beschriebenen Methode benutzt wird, wurde ein kleines Gefäßchen angebracht und mit Normal-NaOH gefüllt. Wurde dann das Gefäß mit einer Suspension kernhaltiger Blutkörperchen versehen, an das Manometer angeschlossen, so wurde beim Schütteln, wie Kontrollen ergaben, alle entstehende Kohlensäure gebunden, und aus der Druckabnahme konnte der Sauerstoffverbrauch bestimmt werden.

Ich beschreibe nun die Methode in der Anordnung, wie sie sich bei meinen Versuchen an überlebenden Tieren sehr bewährt hat und jedenfalls in weitem Umfange anwendbar ist.[1])

Apparate.

An das *Barcroft*sche Manometer wird ein Gefäß angeschlossen von der Form, wie sie Fig. 11 zeigt.[2]) Das Glasrohr (*a*), das mit dem Mano-

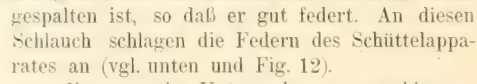
---

[1]) Vgl. *Siebeck, Pflügers* Archiv f. d. ges. Physiol. Bd. 148, S. 443 (1912).

[2]) Die Gefäße werden von Glasbläser *Greiner* bei *C. Desaga* in Heidelberg vorzüglich geliefert, fast genau in der gewünschten Größe. Über die Größe s. S. 38.

meter, wie S. 22 beschrieben, verbunden wird, ist an seinem unteren Ende aufgetrieben und zu einem auf das Gefäß passenden Stöpsel zugeschliffen *(b)*. Das Gefäß selbst ist kegelförmig; an seinem Boden ist ein kleines, unten geschlossenes Glasröhrchen *(c)* eingeschmolzen, in das man ein paar nicht ganz bis zum oberen Rande reichende Glaskapillaren setzt. Dieses Gläschen dient zur Aufnahme der Lauge, die Kapillaren zur Vergrößerung ihrer Oberfläche. Diese Form der Gefäße ermöglicht sowohl leicht Sättigung der Lösung wie Absorption der gebildeten Kohlensäure.

Zum Versuche wird über das äußere Ende des Röhrchens *(c)* ein Gummischlauch gezogen *(a* Fig. 13), der im unteren Teile der Länge nach



gespalten ist, so daß er gut federt. An diesen Schlauch schlagen die Federn des Schüttelapparates an (vgl. unten und Fig. 12).

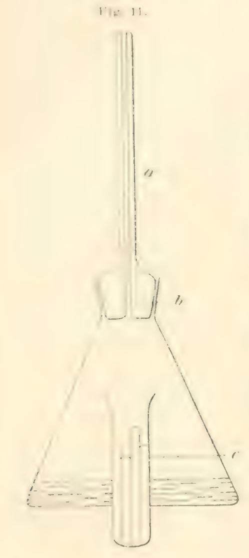
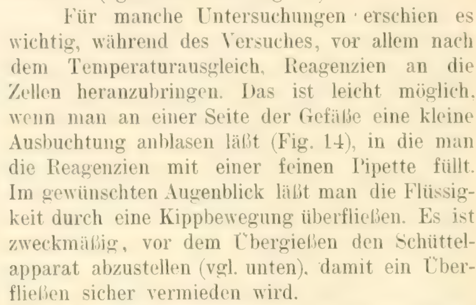


Fig. 14.



Für manche Untersuchungen erschien es wichtig, während des Versuches, vor allem nach dem Temperaturausgleich, Reagenzien an die Zellen heranzubringen. Das ist leicht möglich, wenn man an einer Seite der Gefäße eine kleine Ausbuchtung anblasen läßt (Fig. 14), in die man die Reagenzien mit einer feinen Pipette füllt. Im gewünschten Augenblick läßt man die Flüssigkeit durch eine Kippbewegung überfließen. Es ist zweckmäßig, vor dem Übergießen den Schüttelapparat abzustellen (vgl. unten), damit ein Überfließen sicher vermieden wird.

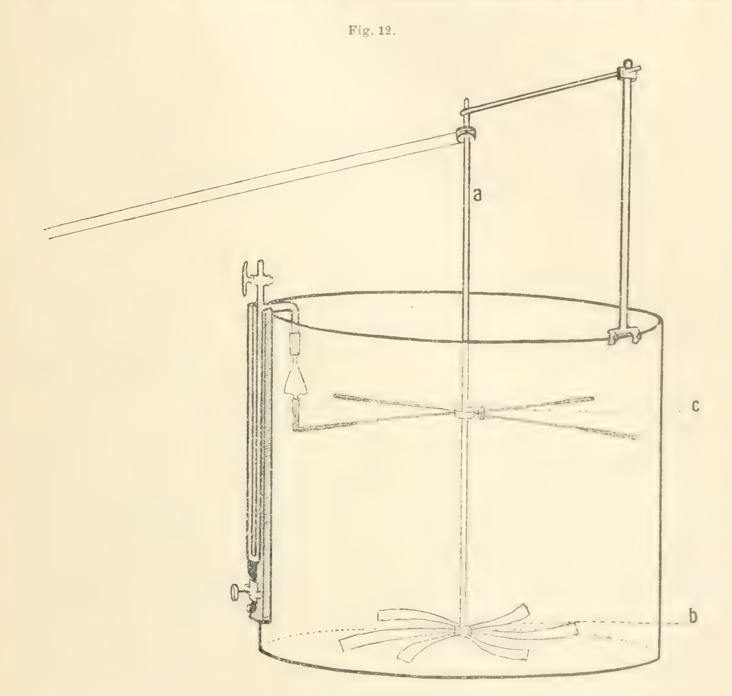
Die Gefäße werden in der gewöhnlichen Weise durch Wägung mit Wasser oder durch Druckdifferenz geeicht.

Die Einrichtung des Thermostaten ist in Fig. 12 abgebildet. Die senkrecht stehende Achse *(a)*, die gut zentriert sein muß, wird durch Schnurlauf von einem Motor getrieben. Die Achse wird unten durch ein Lager in einem am Boden des Thermostaten liegenden Bleikreuze, oben durch ein verstellbares, am Thermostatengefäße befestigtes Stativ gehalten. In ihrem unteren Teile trägt die Achse sechs Windflügel *(b)* zur energischen Mischung des Wassers im Thermostaten, in ihrem oberen Teile ein in der Höhe verstellbares Drahtkreuz *(c)*. An den Sprossen dieses Kreuzes sind, verstellbar, Spiralfedern befestigt, die nicht zu stark sein sollen, damit sie leichtem Drucke nachgeben. Dieser Apparat dient dazu, die in dem Thermostaten hängenden Gefäße dauernd zu schütteln.

Man muß vor dem Versuche ausprobieren, ob die Einrichtung paßt. Man hängt dazu die mit dem Manometer verbundenen Gefäße wie gewöhnlich in den Thermostaten. Es ist gut, sie durch Korkstücke zwischen der Wand des Thermostaten und dem Halter der Manometer festzu-

klemmen. Nun befestigt man das Kreuz an der Achse genau in der Höhe der unteren Enden der Gummischläuche unten an den Gefäßen und stellt die Federn so ein, daß sie eben an die Schläuche anschlagen. Meist genügt es, wenn zwei Federn anschlagen. Es ist von ausschlaggebender Wichtigkeit, den Anschlag gut auszuprobieren, da davon das Gelingen des Versuches abhängt. Ist der Anschlag zu schwach, so wird zu wenig geschüttelt und die Lösung wird nicht gesättigt. Ist er

Fig. 12.



aber zu stark, so kann der Schliff oder die Schlauchverbindung gelockert werden, wodurch ein erheblicher Fehler entsteht, oder es kann auch vorkommen, daß Lauge in die Lösung überläuft und den Versuch verdirbt. Mit einiger Sorgfalt läßt sich stets leicht das richtige Maß erreichen. Will man das Schütteln abstellen, so hängt man die Apparate etwas höher in den Thermostaten (durch Zwischenschieben eines Holzklotzes zwischen Haken und Thermostatenwand).

Der Thermostat muß sehr gut reguliert werden. Um das zu erreichen, muß man vor allem für genügende Rührung im Wasser sorgen.

Durch die Flügel an der Achse findet eine sehr energische Durchmischung statt.

Im Thermostaten muß stets ein Manometer mit Gefäß als Thermobarometer angebracht sein. Dieses Gefäß braucht natürlich nicht geschüttelt zu werden. Aus den S. 30 f. besprochenen Gründen empfiehlt es sich, namentlich wenn die Volumina der benutzten Gefäße klein sind, als Thermobarometer ein Gefäß von annähernd gleicher Größe wie die anderen zu benutzen.

Fig. 13.

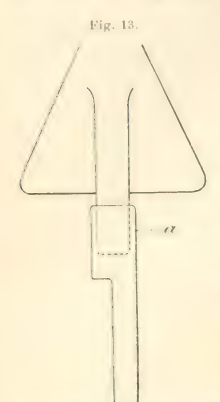
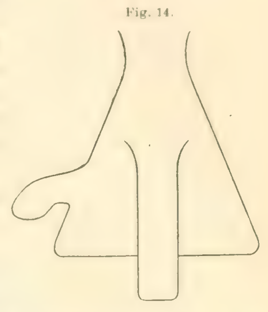


Fig. 14.



Lösungen. Außer der Nährlösung, in der die Zellen untersucht werden sollen, braucht man eine $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge, die man in einer gut graduierten, unter Kohlesäurenabschluß stehenden Bürette hält. — Über die Manometerfüllung S. 25.

Ausführung eines Versuches.

Die Gefäße werden gut gereinigt und getrocknet. In das mit ein paar Kapillaren versehene Röhrchen *(c)* gibt man aus einer Bürette 0·2 *cm*³ der n-NaOH-Lösung und pipettiert dann in das Gefäß 1—2 *cm*³ der Nährlösung oder der Zellsuspension, die untersucht werden soll, oder setzt zuletzt das überlebende Organ zu.[1] Die gerichteten Gefäße werden an die mit dem Manometer verbundenen Stöpsel fest angedreht, bis im Schliff keine Drehung mehr möglich ist. Nun werden die Apparate mit offenem Manometerhahn in den Thermostaten gesetzt und an dessen Wand gut befestigt (durch zwischengeklemmte Korkstücke). Man wartet 10—15 Minuten, bis die Temperatur ausgeglichen ist, stellt dann in dem mit dem Gefäße verbundenen Manometerschenkel die Füllung auf die Marke ein und schließt den Hahn des Manometers. Die Zeit wird notiert. Während dem Verlaufe des Versuches muß man ab und zu kontrollieren, ob die Gefäße genügend und nicht zu stark geschüttelt werden. Man kann nun zu jeder beliebigen Zeit ablesen, indem man im geschlossenen Manometerschenkel auf die Marke einstellt und die Druckdifferenz im freien Schenkel abliest.[2] Man

[1] Bei Zellsuspensionen empfiehlt es sich, zur besseren Mischung ein paar Glasperlen zuzusetzen. Kleine Organe, die in der Lösung schwimmen, befördern selbst die Mischung.

[2] Es ist besser, zwischen den Ablesungen die Manometerflüssigkeit so einzustellen, daß die Druckdifferenz zwischen den Gefäßen und der Luft nicht zu groß ist.

muß natürlich stets gleichzeitig am Thermobarometer ablesen. Die Ausschläge am Thermobarometer sind bei dieser Methode meist größer, da in der längeren Versuchszeit Temperatur und vor allem Barometerstand sich mehr ändern können als während der kürzeren Dauer der Analysen bei der anderen Methode.

Die Berechnung des Sauerstoffverbrauches

entspricht genau der bei der oben beschriebenen Methode.

$$O_2\text{-Verbrauch} = \frac{p \cdot v}{(1 + \alpha\, t) \cdot 10.000} \left(+ \frac{F \cdot a \cdot p}{10.000} \right)$$

wenn v der Gasraum im Gefäße, F die Menge der zugesetzten Lösung, a der Absorptionskoeffizient der Lösung für Sauerstoff, p die Druckabnahme (abgelesene Druckabnahme minus Ausschlag des Thermobarometers) ist. F . a . p kann meist vernachlässigt werden. Vgl. S. 31.

Kontrollversuche.[1])

1. Es muß geprüft werden, ob durch das Anschlagen der Federn nicht eine Volumenänderung des Gasraumes verursacht wird (Lockerung des Stopfens oder der Schlauchverbindung). Man macht einen blinden Versuch. Bei guter Anordnung ändert sich der Druck in mehreren Stunden nicht merklich. (Thermobarometer!)

2. Wird alle entstehende Kohlensäure gebunden? Man führt folgenden Versuch aus: In das Röhrchen wird wie gewöhnlich NaOH gegeben, in das Gefäß statt der Nährlösung 2 *cm*³ $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure, die bei der Thermostatentemperatur mit Luft gesättigt ist. Zudem stellt man in das Gefäß ein kleines U-Röhrchen, in das man ein paar Tropfen einer Natriumbikarbonatlösung saugt, in der Weise, daß beide Lösungen zunächst nicht in Berührung miteinander kommen. Die Apparate werden wie gewöhnlich in den Thermostaten gehängt, Temperaturausgleich wird abgewartet. Zur Kontrolle wird der Hahn des Manometers geschlossen und geprüft, ob der Druck sich nicht ändert. Dann wirft man durch eine Schüttelbewegung das U-Röhrchen um, es entwickelt sich dann sofort Kohlensäure, was an dem raschen Druckanstieg erkannt wird. Man kann dann feststellen, ob und in welcher Zeit der Druck zur ursprünglichen Höhe absinkt. Nach meinen Versuchen wird eine einem Überdrucke von etwa 90 *mm* Wasser entsprechende Kohlensäuremenge in 45 Minuten vollständig gebunden.

3. Ist die Nährlösung im Gefäße stets mit Luft gesättigt? Wie ich auf S. 20 ausgeführt habe, ist genügende Sauerstoffversorgung eine Grundbedingung der Versuche. Zur Entscheidung führt man ganz entsprechende Versuche mit 1 und mit 2 *cm*³ der Nährlösung aus. Überlebende Organe müssen in beiden gleichen Sauerstoffverbrauch haben. Von Zellsuspensionen

---

[1]) Vgl. *Siebeck,* l. c. S. 507 ff.

nimmt man verschiedene Mengen und untersucht, ob entsprechende Mengen Sauerstoff verbraucht werden. Findet man in beiden Fällen übereinstimmende Werte, so kann man schließen, daß kein Fehler durch ungenügende Sättigung entstanden ist. Vor allem ist zur Kontrolle wichtig, daß in länger dauernden Versuchen der Sauerstoffverbrauch gleich bleibt. Ich fand z. B. in einem Versuche mit überlebenden Froschnieren in 12 Stunden keine merkliche Änderung des Sauerstoffverbrauches.

Fehlerquellen.

Wenn die besprochenen Kontrollen ausgeführt werden, so ist der Fehler bei Doppelbestimmungen nie größer als der Ablesungsfehler. Es käme höchstens noch eine Undichtigkeit des Apparates in Betracht, die hier natürlich noch viel mehr stört, als bei der ersten Methode. Man kann sich leicht von der Dichtigkeit überzeugen, wenn man blinde Versuche über längere Zeit ausdehnt und öfters wiederholt, eventuell auch mit dauerndem Unterdrucke.

Es ist wichtig, daß zu Beginn des Versuches die Luft im Gefäße keine Kohlensäure enthält. Durch die langsame Absorption der vorhandenen Kohlensäure kann eine Druckabnahme vorgetäuscht werden.

Die Größe der Gefäße ist nach der Aufgabe einzurichten. Für Versuche an Froschnieren und für solche mit Seeigeleiern haben sich Gefäße von etwa 13 *cm*³ Inhalt sehr gut bewährt.

III. Bestimmung der Kohlensäureentwicklung.[1]

Prinzip der Methode.

1. Um die Kohlensäurebildung in Zellen zu bestimmen, muß man stets die Differenz der am Ende und am Anfang des Versuches in der Zellsuspension enthaltenen Kohlensäuremenge bestimmen, also: (präformierte + gebildete CO_2) — (präformierte CO_2). Man bestimmt in gleichen Mengen des gleichen Materiales die Kohlensäure, in einer Portion vor dem Versuche, in einer anderen Portion, nachdem die Zellen eine bestimmte Zeit geatmet haben. Es ist nämlich nicht möglich, die Kohlensäureentwicklung aus der Kohlensäureabgabe zu bestimmen, da diese von all den Momenten abhängig ist, die das Säurebasengleichgewicht bestimmen.

2. Die in der Zellsuspension enthaltene Kohlensäuremenge wird mit Säure angetrieben, in einer bekannten Menge Lauge als Vorlage aufgefangen und titriert.[2]

3. Es muß peinlich vermieden werden, daß während der Bestimmung Kohlensäure aus der Luft aufgenommen wird.

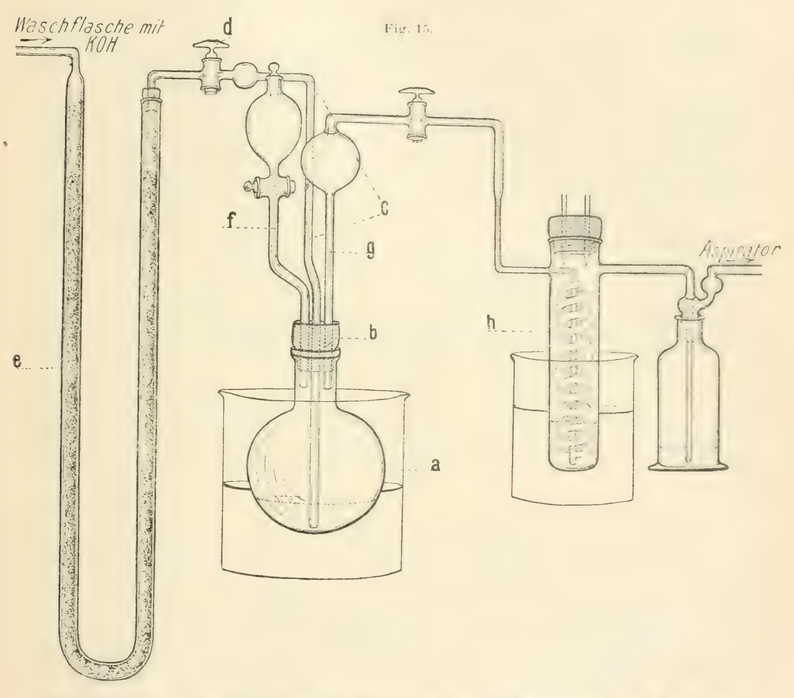
[1]) Vgl. *Warburg*, Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 81. S. 202 (1912).

[2]) Modifikation der früher mitgeteilten Methode: vgl. Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 61. S. 261 (1909). — Vgl. auch dieses Handbuch Bd. 3. S. 613.

Apparate.

Die Anordnung ist aus Fig. 15 zu ersehen. Ein dickwandiger Rundkolben *(a)* aus Jenaer Glas von 1—1½ *l* Inhalt ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen *(b)* verschlossen. Durch den Stopfen führt ein Glasrohr bis nahe zum Boden des Gefäßes *(c)*. Dieses Glasrohr führt außerhalb des Gefäßes zu einem mit Natronkalk gefüllten U-Rohr *(e)* und weiter (auf der Figur nicht gezeichnet) zu einer mit starker Kalilauge gefüllten

Fig. 15.



Waschflasche. Zwischen das U-Rohr und den Rundkolben ist ein Glashahn *(d)* und außerdem eine kleine Glaskugel eingeschaltet. Durch dieses Rohr wird die Luft eingeleitet. Kalilauge und Natronkalk binden alle in der zugeleiteten Luft enthaltene Kohlensäure. Der Gummistopfen *(b)* wird weiter von einem zweiten Glasrohre durchbohrt, das kurz unterhalb des Stopfens endigt und außerhalb des Gefäßes zu einem Fülltrichter mit Hahn führt *(f)*. Das dritte Glasrohr, das den Stopfen durchbohrt und ebenfalls kurz unterhalb desselben endigt, dient zum Absaugen der Luft *(g)*. Damit keine Spuren von Flüssigkeit mitgerissen werden, ist das Rohr zu einer

Kugel aufgetrieben wie die Destillationsrohre für Kjeldahlbestimmung, vgl. Fig. 15). Dieses Rohr, in das ebenfalls ein Glashahn eingeschaltet ist, führt zu der Vorlage (*h*). Als Vorlage wird eine *Walter*sche Flasche aus Quarz[1] benützt; die Spirale, durch die die Luft geführt wird, dient zur Vergrößerung der Berührungsfläche Luft : Flüssigkeit. Die *Walter*sche Flasche wird durch ein Stativ in einem Wasserbade gehalten.

Durch den doppeltdurchbohrten Gummistopfen, mit dem die Vorlage verschlossen ist, sind die beiden Ausläufe der Pipetten geführt. (Die Pipetten sind auf der Figur nicht mehr abgebildet.) Von der Vorlage führt die Leitung[2] weiter zu einer Waschflasche, die mit starker Kalilauge gefüllt ist, und zu dem Aspirator. Statt der Waschflasche kann man auch zweckmäßig ein U-Rohr nehmen, das so weit mit Kalilauge gefüllt ist, daß die Lauge eben abschließt, d. h. in den beiden Schenkeln steht. Als Aspirator wird eine große, mit Wasser gefüllte Flasche (10 *l*) benützt, die mit einem doppeltdurchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Das eine Glasrohr, das diesen Stopfen durchbohrt, ist mit dem Apparate verbunden und endet kurz unterhalb des Stopfens. Das andere Glasrohr führt bis zum Boden der Flasche, ist außerhalb der Flasche zweimal rechtwinklig umgebogen und dient als Heber zum Ablassen des Wassers. Zur Regulation des Abflusses und damit des Luftstromes, der durch den Apparat gesogen wird, ist an den Heber ein Gummischlauch mit Quetschhahn angeschlossen.

Für die Bestimmungen werden folgende Lösungen gebraucht:

1. 10%ige Phosphorsäure.

2. $\frac{1}{100}$ n-BaOH-Lösung: man löst das Baryt in kochendem Wasser und läßt es unter CO_2-Abschluß stehen. Zweckmäßig wird das Barytwasser so hergestellt, daß etwa 1 cm^3 1·3 cm^3 $\frac{n}{100}$ HCl entspricht.

3. $\frac{1}{100}$ n-HCl-Lösung, die in einem Liter 2 cm^3 0·3%ige alkoholische Phenolphtaleinlösung enthält. Zur Herstellung wird $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure mit ausgekochtem Wasser auf das 10fache verdünnt. Die Salzsäure muß genau sein, das Barytwasser wird auf die Salzsäure eingestellt.

Titerstellung: Man muß solche Mengen nehmen, daß der Umschlag etwa bei der gleichen Verdünnung stattfindet, wie bei dem Versuche. Man titriert bei kohlensäurefreiem Luftstrome in der *Walter*schen Flasche.

Ausführung eines Versuches.

Vor der Bestimmung wird etwa 10 Minuten lang Luft durch den Apparat gesaugt, um die kohlensäurehaltige Luft auszuspülen. Es genügt,

[1]) Geliefert von The Silica Ltd., 82 Halton Garden, London. Die *Walter*sche Flasche muß aus Quarz sein, da Jenaer Glas beim Erwärmen etwas Säure, gewöhnliches Glas etwas Lauge abgibt.

[2]) In Fig. 15 ist die Leitung vereinfacht aus einem Stücke gezeichnet. Die *Walter*sche Flasche wird durch kurze, dickwandige Gummischlauche (Diffusion der CO_2) eingeschaltet.

etwa das doppelte Volumen des Apparates durchzusaugen. das Volumen kann an dem aus dem Aspirator ausfließenden Wasser leicht gemessen werden. Dann füllt man aus der Bürette Baryt ein, für Versuche an Blutkörperchen am besten 25 *cm*³ und saugt sehr langsam Luft durch. Durch den Trichter wird in den Rundkolben eine gemessene Menge der Zellen eingefüllt. In der ersten Bestimmung läßt man nun die Zellen eine passende Zeit lang atmen, bei konstanter, bekannter Temperatur, in der zweiten wird die Kohlensäure sofort nach Einfüllen der Zellen bestimmt. Während der Atmung wird durch das Durchleiten der Luft Sauerstoff zugeführt und etwas Kohlensäure in die Vorlage übergeführt. Zur Austreibung der Kohlensäure aus den Zellen läßt man aus dem Trichter etwa 50 *cm*³ Phosphorsäure einfließen [1]) und fügt etwa 20 *cm*³ Alkohol hinzu, um das Schäumen zu vermeiden. Die Vorlage wird auf 60° erwärmt. Nun saugt man rascher Luft durch, etwa 150 *cm*³ in der Minute. Bei dieser Anordnung kann man sicher sein, daß bei Kohlensäuremengen von 10—15 *mg* in einer Stunde alles ausgetrieben und absorbiert ist. Man kühlt die Vorlage ab und titriert mit der $\frac{1}{100}$ n-HCl, die den Indikator enthält.

Berechnung des Resultates.

Wenn in beiden Bestimmungen gleich viel Baryt vorgelegt wird, entspricht die gebildete Kohlensäuremenge der Differenz der in beiden Bestimmungen bis zum Umschlag zugesetzten Salzsäure.

Beispiel: Man legt 25 *cm*³ BaOH vor, die 27·5 *cm*³ $\frac{1}{100}$ n-HCl entsprechen sollen. Man muß nach der Atmung 20·5 *cm*³ HCl zusetzen, bei der Bestimmung ohne Atmung 23·5 *cm*³, so ist die gebildete Kohlensäure gleich 23·5—20·5 = 3 *cm*³ $\frac{1}{100}$ n.

Der Fehler bei der Methode ist gleich dem Ablesungsfehler gleich 0·1 *cm*³ $\frac{n}{100}$ n-HCl = 0·05 *mg* CO_2. 1 *mg* Kohlensäure kann also etwa auf 5% genau bestimmt werden.

Anhang: Für einfache, orientierende Versuche kann die Atmungskohlensäure durch folgende Anordnung gemessen werden: man setzt zwei Versuche zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit nach der zweiten Methode an, läßt aber in einem davon die Natronlauge zur Absorption der Kohlensäure weg. Die Differenz des Ausschlages in den beiden Versuchen entspricht der gebildeten Kohlensäure. Man muß allerdings bedenken, daß die abgegebene Kohlensäure nicht immer der gebildeten gleich ist (je nach den Lösungsbedingungen).

---

[1]) Nach den Versuchen von *Warburg* wird die Kohlensäure aus wässerigen Lösungen, auch wenn sie reichlich Eiweiß enthalten, schon bei Zimmertemperatur in relativ kurzer Zeit durch einen CO_2-freien Luftstrom völlig herausgenommen (*Warburg*, l. c.).

IV. Messung der Gärungsgeschwindigkeit an Hefezellen oder -preßsaft.[1]

Prinzip der Methode.

Die bei der Gärung entstehende Kohlensäure wird durch den Überdruck gemessen, der in einem mit einem Manometer abgeschlossenen Gefäße entsteht. Der Sauerstoffverlust und die Kohlensäurebildung durch die Oxydationsprozesse können aus folgenden Gründen vernachlässigt werden:

1. Beide gleichen sich sehr annähernd aus, da ungefähr ebensoviel Kohlensäure entsteht, als Sauerstoff verbraucht wird.

2. Die Atmungskohlensäure beträgt überhaupt im ganzen nur $^1/_7$ der Gärungskohlensäure.

3. Nur die oberflächlichen Partien werden bei den Versuchen mit Sauerstoff versorgt, die tieferen leiden unter Sauerstoffmangel, so daß für diese Oxydationsprozesse überhaupt nicht in Frage kommen.

Fig. 16.

Apparate.

Man benützt ähnliche Gefäße wie die Analysengefäße bei der ersten Methode zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit, die aber in diesem Falle zweckmäßig in solcher Größe hergestellt werden, daß sie als Zentrifugengläser in die Zentrifuge passen (vgl. Fig. 16). Diese Gefäße werden wie bei jener Methode an die *Barcroft*schen Manometer angeschlossen. Die Gefäße haben einen Inhalt von etwa 30 cm^3.

Ausführung eines Versuches.

Eine passende Menge (z. B. 2 cm^3) einer Suspension[2]) von Hefezellen wird in die Gefäße gebracht, mit der zu untersuchenden Lösung wird bis zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt, dann zentrifugiert, abgehebert und nochmals ausgewaschen. Das Auswaschen wird dreimal wiederholt.[3]) Zuletzt wird wieder bis auf die ursprüngliche Menge (2 cm^3) abgehebert.

Die Gefäße werden nun an die mit den Manometern verbundenen Stöpsel fest angeschlossen (wie bei den anderen Methoden), die Apparate werden dann in einen Thermostaten von etwa 24° gehängt; nach dem Temperaturausgleich werden die Hähne der Manometer geschlossen; man schüttelt nun die Gefäße und läßt die entstandene Druckzunahme durch

[1]) Vgl. *Dorner*, Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 81, S. 99 (1912) (unter *Warburg*).

[2]) Die Suspension enthält nach *Dorner* zweckmäßig 1 *g* Preßhefe in 40 cm^3.

[3]) Das Auswaschen ist, wie schon ausgeführt, vor allem dann nötig, wenn die Lösung Bestandteile enthält, die in den Zellen angehäuft werden.

Öffnen der Hähne wieder ausgleichen. Man wiederholt das so lange, bis die Druckzunahme beim Schütteln nicht mehr als 1—2 Striche beträgt. Nun stellt man die Manometerflüssigkeit im offenen Schenkel auf die Marke 0 ein, schließt die Hähne und läßt die Apparate eine passende Zeit ruhig im Thermostaten hängen, meist $^1/_2$—1 Stunde. Nach dieser Zeit schüttelt man wieder bis zum Druckausgleich, stellt auf die Marke ein und liest ab.

Man muß bei den Versuchen stets zur Kontrolle der Temperatur und des Luftdruckes ein Thermobarometer benützen.

Berechnung der Ergebnisse.

Die entstandene Kohlensäure wird aus der Druckzunahme berechnet. Die richtige Druckzunahme ergibt sich (in der üblichen Weise) aus der Differenz der abgelesenen Druckzunahme und dem gleichsinnig abgelesenen Ausschlage des Thermobarometers.

Die entstandene Kohlensäuremenge beträgt

$$CO_2 = \frac{p \cdot v}{10.000 \cdot (1 + \alpha t)} + \frac{a \cdot p \cdot F}{10.000}{}^{1)},$$

wenn p die Druckzunahme, v das Volumen in dem die Druckzunahme entstanden ist (Volumen des Gefäßes + Verbindung mit dem Manometer — eingefüllte Flüssigkeit), t die Temperatur, a der Absorptionskoeffizient für Kohlensäure bei der Versuchstemperatur und F das Volumen der Lösung ist.

Fehler. Die Methode ist schon bei einem Ausschlage von etwa 100 *mm* Druckzunahme auf etwa 5% genau.

Die Versuchszeiten dürfen aber nicht zu lange gewählt werden, weil sonst Vermehrung der Zellen in unberechenbarer Weise das Resultat beeinflußt.

[1)] $+ \frac{a \cdot p \cdot F}{10.000}$ ist die Korrektur für die absorbierte Kohlensäure.

Methodik der Mageninhaltsuntersuchung.

Von **Edgard Zunz**, Brüssel.

Die Untersuchung des Mageninhaltes wird entweder in nüchternem Zustande oder einige Zeit nach Einnahme einer Mahlzeit vorgenommen, welche entweder im nüchternen Zustande oder nach künstlicher Entleerung des Magens gegeben wird. Die Zusammensetzung der Mahlzeit und die Zeit, nach welcher der Mageninhalt mittelst der Schlundsonde oder auf andere Weise entnommen wird, wechseln je nach dem Zwecke der Untersuchung.

I. Probemahlzeiten. Um möglichst vergleichbare Ergebnisse beim Menschen zu erzielen, hat man verschiedene Probemahlzeiten mit stets gleicher Zusammensetzung vorgeschlagen.

Am meisten empfohlen wird das *Ewald-Boas*sche Probefrühstück[1], welches aus 30 bis 50 *g* Weißbrot oder Zwieback und 400 *cm*³ Wasser oder schwachen Tees (ohne Milch, aber mit etwas Zucker) besteht. Der Mageninhalt wird dann gewöhnlich nach einer Stunde entnommen.

L. Georges[2]) fügt zum *Ewald-Boas*schen Probefrühstücke 2 weichgesottene Eier. *De Renzi*[3]) verabreicht 2 weichgesottene Eier, 50 *g* Brot und ein Glas Wasser. *Albert Robin*[4]) gibt ein halbes hartgekochtes Ei, 60 *g* Weißbrot und 200 *g* Wasser bei Zimmertemperatur. *Jaworski* und *Gluzinski*[5]) lassen die Versuchsperson das Weiße von einem bis 2 hartgekochten Eiern und 100 *cm*³ destillierten Wasser bei Zimmertemperatur morgens nüchtern einnehmen. *Ritter* und *Hirsch*[6]) ziehen als Probefrühstück 500 *g* Milch,

[1]) *C. A. Ewald*, Klinik der Verdauungskrankheiten. 3. Auflage. Berlin 1890. — *I. Boas*, Über einige Fehlerquellen der Mageninhaltsuntersuchung. Berliner klin. Wochenschr. Festschr. für *C. A. Ewald*. 30. Okt. 1905. S. 7—11.

[2]) *L. Georges*, De l'analyse chimique du contenu stomacal. Arch. de méd. expér. et d'anat. pathol. T. 2. p. 717—749 (1889).

[3]) *De Renzi*, zitiert nach *H. Koettlitz*, Contribution à la physiopathologie de l'estomac. Bruxelles 1908.

[4]) *Albert Robin*, Les maladies de l'estomac. Paris 1900. p. 33.

[5]) *W. Jaworski* und *C. A. Gluzinski*, Experimentell-klinische Untersuchungen über den Chemismus und Mechanismus der Verdauungsfunktion des menschlichen Magens im physiologischen und pathologischen Zustande, nebst einer Methode zur klinischen Prüfung der Magenfunktion für diagnostische und therapeutische Zwecke. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. **11**. S. 50—98 und 270—293 (1886).

[6]) *Ritter* und *Hirsch*, zitiert nach *Albert Robin*, loc. cit.

2 Eier und Weißbrot vor. *Germain Sée*[1]) gibt der Versuchsperson 60 bis 100 *g* Fleisch, 100 *g* Weißbrot und ein Glas Wasser.

Meunier[2]) verabreicht der Versuchsperson 60 *g* Brot, 550 *cm*³ Wasser und 30 *cm*³ Ferrisulfatlösung, was 30 *mg* Eisen entspricht. *Roux* und *Laboulais*[3]) geben als Probefrühstück 60 *g* Brot und 400 *cm*³ einer 0,5 bis 1‰igen Hydrodinatriumphosphatlösung.

Als Fettzwiebackfrühstück bezeichnen *Strauss* und *Leva*[4]) eine aus 400 *cm*³ Tee (ohne Zucker oder Milch) und 50 *g* Zwieback mit konstantem Fettgehalte bestehende Probemahlzeit. Der fetthaltige Zwieback[5]) wird durch Zusatz einer genau abgewogenen Buttermenge zu einem genau bestimmten Mehlgewichte, stets gleichmäßige Verarbeitung der Brotmasse zu Zwiebacken, Trocknen bei bestimmter Temperatur während ungefähr 1½ Stunden und sofortige Verpackung in 50 *g*-Päckchen dargestellt. 50 *g* dieses Zwiebackes enthalten durchschnittlich 5—6 *g* Fett.

Als milchsäurefreie Probekost gibt *Boas*[5]) der Versuchsperson eine aus einem Eßlöffel *Knorr*schem Hafermehl und ½ Liter Wasser bereiteten Mehlsuppe mit Kochsalzzusatz nach Belieben.

Als Probefrühstück verabreicht *Godart-Danhieux*[6]) in 400 bis 500 *cm*³ Wasser verdünnten Hafergrützenabguß mit oder ohne ein Ei.

Statt diesen aus fester Nahrung und Flüssigkeit bestehenden Probefrühstücken hat man auch Trockenprobefrühstücke für gewisse Zwecke vorgeschlagen. Als Trockenprobefrühstück läßt *Sahli*[7]) die Versuchsperson ein trockenes Brötchen einnehmen, *Boas*[8]) 5 trockene Albertbiskuits.

Andrerseits verabreicht man auch flüssige Probefrüstücke. Dazu benutzen *Jaworski* und *Gluzinski*[9]) 200 bis 300 *cm*³ destillierten

[1]) *Germain Sée*, zitiert nach *Albert Robin*, loc. cit.

[2]) *L. Meunier*, Nouvelle méthode permettant l'étude de la motilité et le dosage des éléments du suc gastrique. Compt. rend. de la Soc. de Biol. T. 56. p. 18—19 (1904).

[3]) *J. Ch. Roux* et *Laboulais*, Nouvelle méthode pour calculer la rapidité d'évacuation de l'estomac. Compt. rend. de la Soc. de Biol. T. 55. p. 1700—7001 (1903). — Sur un procédé permettant d'apprécier la rapidité d'évacuation de l'estomac et l'abondance de la sécrétion. Journ. de Physiol. et de Pathol. génér. T. 5. p. 225—240 (1904). — *Cramer*, Des avantages de l'addition du phosphate disodique au repas d'épreuve. Thèse de Genève (1905).

[4]) *H. Strauss* und *J. Leva*, Untersuchungen über die Motilität des menschlichen Magens mittelst des Fettzwiebackfrühstückes. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. 65. S. 161—192 (1908). — *Ed. Schenck* und *F. Tecklenburg*, Über die *Strauss-Leva*sche Motilitätsprüfung des Magens mittelst des Fettzwiebackfrühstückes. Münchener med. Wochenschr., Bd. 65. S. 338—340 (1909).

[5]) *I. Boas*, Über das Vorkommen von Milchsäure im gesunden und kranken Magen nebst Bemerkungen zur Klinik des Magenkarzinoms. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. 25. S. 285—302 (1894).

[6]) *F. Godart-Danhieux*, Le rôle du ferment salivaire dans la digestion. Ann. de la Soc. roy. des Sc. méd. et nat. de Bruxelles. T. 7. fasc. 1. p. 1—132 (1898).

[7]) *H. Sahli*, Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden. 6. Aufl. Bd. 1 S. 635. Leipzig und Wien 1913.

[8]) *I. Boas*, Über digestiven Magensaftfluß. Deutsche med. Wochenschr. Bd. 33. S. 135—138 (1907).

[9]) *W. Jaworski* und *C. A. Gluzinski*, loc. cit.

Wassers bei Zimmertemperatur. *Koettlitz*[1]) 400 cm^3 destillierten Wassers. *Talma*[2]) eine genau neutralisierte 3%ige Lösung *Liebig*schen Fleischextraktes in lauwarmem Wasser. *Kuyer*[3]) dieselbe Lösung mit Zusatz von 0,5 bis 1‰ P^2O^5 in Gestalt von Hydrodinatriumphosphat (Na^2HPO^4). *Schalij*[4]) eine nach genauer Neutralisation auf einem Salzsäuregehalt von 2‰ gebrachte Lösung von 10 *g* *Liebig*schen Fleischextraktes in 1 *l* Wasser.

Mintz[5]) bereitet als Grundflüssigkeit eine filtrierte, sterilisierte Lösung von 100 *g* *Liebig*schen Fleischextraktes in 500 cm^3 kochenden destillierten Wassers. Bei Verdünnung mit 100 cm^3 Wasser geben 5 cm^3 der Grundlösung eine Flüssigkeit, deren Azidität 16—18 Grade (vgl. S. 62) ungefähr entspricht. Man verteilt diese Grundlösung in Reagensröhren, so daß in jeder derselben die für ein Probefrühstück erforderliche Menge enthalten ist, deren Azidität 16 bis 18 Grade entsprechen muß. Diese Reagenzröhren werden mit der Bouillon sterilisiert, so daß man sie im sterilen Zustande bis zur Bereitung des eigentlichen Probefrühstückes aufbewahren kann. Gleich vor Einnahme des Probefrühstückes werden zum Inhalte einer Reagensröhre 2 *g* Kochsalz sowie 3 cm^3 einer 10prozentigen Lösung von Ferrum ammoniacocitricum gefügt. Durch Zusatz von warmem Wasser bringt man die Gesamtflüssigkeit auf ein Volumen von 175 cm^3. Die Lösung von Ferrum ammoniacocitricum wird unter Zusatz einiger Chloroformtropfen an dunklem Orte aufbewahrt. Die Versuchsperson erhält 150 cm^3 des *Mintz*schen Probefrühstückes, während die übrigen 25 cm^3 zur Kontrolltitrierung benutzt werden. Die Ausheberung des Mageninhaltes erfolgt nach 25 bis 50 Minuten.

Das *Leube-Riegel*sche Probemittagessen[6]) besteht aus 400 cm^3 Rindfleischsuppe, 200 *g* Beefsteak, 50 *g* Brot und 200 cm^3 Wasser. Dieses Probeessen wird der Versuchsperson zur Zeit der Einnahme ihrer Hauptmahlzeit verabreicht. Der Mageninhalt wird 3 bis 7 Stunden, meistens 3½ bis 4 Stunden nach der Einnahme dieser Probekost ausgehebert.

Das *Kussmaul*sche Probemittagessen[7]) besteht aus 250 cm^3 Schleimsuppe, 200 *g* Kartoffelbrei und 200 *g* gut zerkleinerten Fleisches. Der Mageninhalt wird 3 Stunden nach dieser Mahlzeit ausgehebert.

[1]) *H. Koettlitz*, Contribution à la physiopathologie de l'estomac. Bruxelles 1908.

[2]) *S. Talma*, Over het onderzoek naar de afscheiding van zoutzuur door den maagwand. Ned. Tijdschr. voor Geneesk. **1895**. 2. Deel. B. 416—420.

[3]) *J. H. Kuyer*, Ondeizoek der Maagfunktie met phosphaathoudenden Proefbouillon. Ned. Tijdschr. voor Geneesk. **1909**. 2. Deel. B. 715—739.

[4]) *F. A. Schalij*, Over zoutzuurbepaling van het maagsap. Ned. Tijdschr. voor Geneesk. **1907**. 2. Deel. B. 1130—1140.

[5]) *S. Mintz*, Zur Frage des Chemismus des Magens. Ein neues Probefrühstück. Deutsch. Arch. f. klin. Med. Bd. **104**. S. 481—511 (1911).

[6]) *W. Leube*, Spezielle Diagnose der inneren Krankheiten. 4. Aufl. Bd. **1**. S. 249. Leipzig 1895. — *Riegel*, Die Erkrankungen des Magens. 1908.

[7]) *G. Lefmann*, Die Funktionsprüfung des Magens nach Probekost. Wiesbaden 1911. S. 4.

Das *Boas*sche Probeabendessen[1]) hat folgende Zusammensetzung: 100 *g* Weißbrot, etwas Butter und kaltes Fleisch, 400 *cm*³ Tee (ohne Milch, aber mit etwas Zucker). Diese Mahlzeit wird abends verabreicht. Der Mageninhalt wird gewöhnlich nach ungefähr 12 Stunden, früh nüchtern, entnommen.

Bourget[2]) schlägt vor, zur Prüfung der Magensaftabsonderung drei Probeessen nacheinander der Versuchsperson zu verabreichen. Um 8 Uhr morgens erhält diese als Probefrühstück 100 *g* Brot und 200 *cm*³ Milch oder Tee (mit Milch und Zucker); 2 Stunden später wird der Mageninhalt entnommen. Um Mittag nimmt die Versuchsperson als Probemittagessen 200 *cm*³ Bouillon, 80 *g* Fleisch und 100 *g* Brot oder Mehlspeise; 3 Stunden später wird der Mageninhalt entnommen. Um 7 Uhr abends verabreicht man der Versuchsperson 200 *cm*³ Suppe oder Tee mit Milch, 200 *g* mit Milch bereiteten Reises, 100 *g* Brot, 6 gekochte gedörrte Pflaumen; 1 Stunde vor der gewöhnlichen Frühstückszeit wird am anderen Morgen der Mageninhalt entnommen.

Sahli und *Seiler*[3]) verabreichen ein Mehlsuppenfrühstück, welches auf folgende Weise bereitet wird: In einer eisernen Pfanne oder einer Nickelschale werden 25 *g* Mehl und 15 *g* Butter unter sehr sorgfältigem Umrühren bei intensiver Hitzeeinwirkung auf offenem Feuer bis zur braunen Färbung eines sehr dunklen Milchkaffees geröstet und nachher unter fortwährendem Umrühren und langsamem Wasserzusatz auf zirka 350 *cm*³ verdünnt. Nun läßt man diese Mischung noch weitere 5 Minuten unter Ersatz des verdampften Wassers kochen und setzt dann etwas Kochsalz hinzu, um eine angenehm schmeckende Mehlsuppe zu erhalten, welche eine gleichmäßige Fettemulsion darstellt. Von dieser Mehlsuppe erhält die Versuchsperson morgens nüchtern 300 *g*; die übrige Suppe dient zur Kontrollfettbestimmung. Nach 1 Stunde wird der Mageninhalt ausgehebert.

Statt des Mehlsuppenfrühstückes verwendet neuerdings *Sahli*[4]) eine Eigeibbouillonsuppe. Um sie darzustellen, verrührt man 2 von jeder Eiweißbeimischung sorgfältig geschiedene Eidotter mit zirka einem Eßlöffel Wasser in einer Tasse mitteist eines Löffels bis zur Erhaltung einer völlig homogenen Mischung. Darauf wird unter stetigem Umrühren ein Maggi-Bouillon- oder besser ein Teston-Bouillon-Würfel mit 315 *cm*³ Wasser in einem Emailpfännchen auf der Spiritus- oder Gasflamme aufgelöst. Im Augenblicke, wo die so hergestellte Bouillon eben zu kochen anfängt, gießt man davon unter Umrühren eine kleine Menge zur Eigelbmischung (zirka $^1/_3$ der Eigelbmasse), um das Eigelb vorzuwärmen und noch etwas weiter zu verdünnen. Hierauf wird sofort die ganze Eigelbmischung rasch und auf

[1]) *I. Boas*, Zur Kenntnis der mechanischen Insuffizienz des Magens. Deutsche med. Wochenschr. Bd. **20**. S. 576—578 (1894).

[2]) *L. Bourget*, Les maladies de l'estomac et leur traitement. Paris 1907 p. 26. u. ff.

[3]) *H. Sahli*, loc. cit. Bd. **1**. S. 639 u. ff.

[4]) *H. Sahli*, loc. cit. Bd. **1**. S. 656 u. ff.

einmal unter kräftigem Umrühren in die kochende Bouillon gegossen, wodurch das Kochen aufhört. Nun erwärmt man noch kurze Zeit unter fortwährendem Umrühren weiter, bis ein Aufsteigen von Blasen und das beginnende Stoßen der Flüssigkeit aufs neue den Anfang des Kochens verrät. Die Suppe wird sofort rasch vom Feuer entfernt, also unter Vermeidung eines länger dauernden und vollständigen Kochens. Man verabreicht 300 *cm*³ der so hergestellten Eigelbbouillonsuppe der Versuchsperson, während die übrige Suppe zur Kontrollfettbestimmung aufbewahrt wird. Die Ausheberung des Mageninhaltes erfolgt 1 Stunde nach Einnahme der Eigelbbouillonsuppe.

Schlaepfer[1]) bereitet als Probekost eine mit Neutralrot gefärbte Suppe. 400 *cm*³ Wasser werden mit 30 *g* Weizenmehl umgerührt. Nach Zusatz von 4 *g* Kochsalz und von 9 *g* gekochter Butter wird gekocht. Bei Abkühlung auf zirka 50° C fügt man 30 *cm*³ (30 *g*) Eiereiweiß hinzu und nachher noch 9 *cm*³ einer 0·5prozentigen Neutralrotlösung. Ein Teil der Suppe dient als Kontrollprobe zur kolorimetrischen Bestimmung des Neutralrotgehaltes.

Inouye und *Muguruma*[2]) verabreichen der Versuchsperson eine Mehlsuppe mit bekanntem Jodkaliumgehalte, von welcher ein Teil als Kontrollprobe aufbewahrt wird. *Sahli*[3]) schlägt auch den Ersatz vor der butyrometrischen Methode (Mehlsuppe oder Eigelbbouillonsuppe) durch einen Jodkaliumzusatz zu einem brei- oder suppenförmigen Probefrühstück.

Gegen alle Probemahlzeiten werden wichtige Einwände gemacht. Vor allem hebt man auf diese Weise mehr oder minder vollkommen die *Pawlow*sche psychische Magensaftabsonderung auf.[4]) Deshalb hat man auch empfohlen, als Probekost eine sogenannte „Appetitmahlzeit"[5]) zu verabreichen. Als Appetitmahlzeit bezeichnet man eine durch freie Wahl der Versuchperson, ohne Kenntnis der späteren Ausheberung, genommene Mahlzeit. Man erzielt zwar mittelst einer solchen Appetitmahlzeit physiologischere Ergebnisse als mittelst der verschiedenen Probefrühstücke oder Probemahlzeiten, aber die Beurteilung dieser Ergebnisse gestaltet sich äußerst schwierig wegen dem Fehlen von Vergleichsuntersuchungen bei verschiedenen Versuchspersonen für jede dieser „Appetitmahlzeiten". In fetthaltigen Probemahlzeiten, wie die *Sahli*sche Suppe, setzt das Fett die Magensaftabsonderung mehr oder minder herab.

---

[1]) *Schlaepfer*, Eine neue Methode zur Funktionsprüfung des Magens. Münchener med. Wochenschr. Bd. **55**. S. 1865—1869 (1908).

[2]) *Z. Inouye* und *N. Muguruma*, Über eine Methode der Isolierung des reinen Magensaftes aus dem Mageninhalt. Arch. f. Verdauungskrankh. Bd. **14**. S. 15—24 (1908).

[3]) *H. Sahli*, loc. cit. S. 658 u. ff.

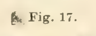
[4]) *K. Grandauer*, Der hemmende Einfluß der Psyche auf die Sekretion des menschlichen Magens und seine Bedeutung für die diagnostische Verwertbarkeit des Probefrühstücks. Deutsch. Arch. f. klin. Med. Bd. **101**. S. 302—332 (1911).

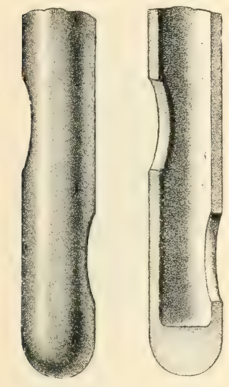
[5]) *H. Curschmann*, Über die „Appetitmahlzeit" als Probeessen. Verh. d. XXVII. Kongr. f. inn. Med. Bd. **27**. S. 323—332 (1910).

Nach *Würz*[1]) liefert die *Kussmaul*sche oder *Leube-Riegel*sche Probemahlzeit den stärksten Reiz für die Magensaftabsonderung, dann kommt die *Sahli*sche Suppe und endlich das *Ewald-Boas*sche Probefrühstück. Zur richtigen Beurteilung der Magenwirksamkeit beim Menschen bedarf man *Würz* zufolge dieser 3 Verfahren: *Inouye* und *Muguruma* zufolge ist hingegen der Sekretionsreiz der Mehlsuppe viel geringer als der des *Ewald-Boas*schen Probefrühstücks.

II. Gewinnung des Mageninhaltes. Der Mageninhalt wird meistens mittelst der Schlundsonde beim Menschen oder beim lebenden Säugetier gewonnen. Angaben darüber befinden sich schon in diesem Handbuche. Bd. III. S. 123—127 und Bd. VI. S. 458—459.

Bei der Wahl der Schlundsonde muß man nach *E. Schütz*[2]) darauf Acht geben, daß das untere ovale Fenster nicht zu entfernt vom Sondenende liegt sowie außerdem daß die Entfernung beider Fenster voneinander keine zu erhebliche ist. Der Querdurchmesser der Fenster darf nicht schmäler als das Sondenlumen sein. Die Fenster dürfen keine scharfen Ränder haben. Das untere Ende der Schlundsonde soll eine fast bis an das untere Fenster reichende Füllung besitzen. Die Fig. 17 zeigt den unteren Teil einer solchen Schlundsonde.


Fig. 17.



Loening[3]) schlägt vor eine Schlundsonde mit ovalem Durchmesser, wie die Fig. 18 es zeigt. Diese ovale Schlundsonde wird mit ihrem größeren Durchmesser nach der Breitseite der Speiseröhre, d. h. in der Richtung der Schultern der Versuchsperson, eingeführt. Wegen ihrem ovalen Durchmesser kann man eine Sonde mit größerem Lumen anwenden, was die Gewinnung des Mageninhaltes nach *Loening* erleichtert.

Fig. 18.



Zur Entleerung des Mageninhaltes bedient man sich beim Menschen meistens des *Ewald-Boas*schen Expressionsverfahrens. Um den Mageninhalt vollständig zu erhalten, empfiehlt *Sahli*[4]) die Anwendung einer mit

[1]) *Würz*, Eine vergleichende Studie über die Magensekretion nach *Riegel*scher Probemahlzeit, *Ewald*schem Probefrühstück und *Sahli*scher Suppe. Deutsche med. Wochenschr. Bd. **34**. S. 1055—1056 (1908).

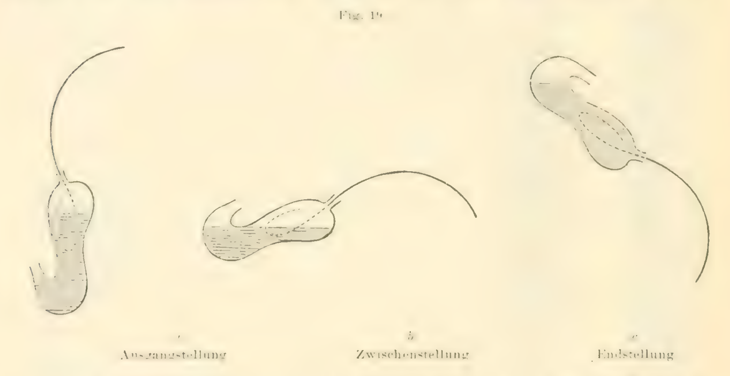
[2]) *E. Schütz*, Die Methoden der Untersuchung des Magens und ihre diagnostische Verwertung. Berlin und Wien (1911). S. 93.

[3]) *E. Schütz*, loc. cit. S. 97.

[4]) *H. Sahli*, Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden. 6. Auflage. Leipzig und Wien (1913) Bd. **1**. S. 575—585.

mehreren Löchern von ihrem unteren Ende an bis in eine Entfernung von zirka 30 *cm* davon versehenen Schlundsonde. Die Löcher müssen alle die gleiche Größe besitzen wie die an der Spitze der gewöhnlichen Schlundsonden befindlichen Öffnungen. Sie müssen in wechselständiger Lage stehen. Die *Sahli*sche Schlundsonde wird zur Entleerung des Magens zuerst so weit eingeführt, daß man annehmen kann, daß der gelochte Abschnitt sich größtenteils im Magen befindet. Man läßt dann in linker Seitenlage die Versuchsperson husten und pressen, wodurch der Mageninhalt durch die Schlundsonde herausgetrieben wird. Sobald kein Mageninhalt mehr ausfließt, läßt man die an den Schultern durch den Untersucher oder dessen Gehilfen gestützte Versuchsperson seinen Oberkörper an der linken Seite des Untersuchungstisches oder -bettes bei linker Seitenlage so weit heraushängen und senken, daß das äußere Sondenende tiefer als die Kardia oder das Epigastrium steht. In dieser Lage liegt nach *Sahli* sicher

Fig. 19.



das eine Sondenfenster ganz nahe der Kardia, welche den tiefsten Punkt des Magens darstellt. Daraus folgt, daß durch die Schwerewirkung das Niveau des Mageninhaltes stets über dieser Öffnung bleibt, so lange überhaupt der Magen noch etwas enthält. Wie aus dem in der Fig. 19 wiedergegebenen *Sahli*schen Schema hervorgeht, in welchem der gelochte Teil der Sonde als punktierte, die übrige Sonde als ausgezogene Linie gezeichnet ist, fließt bei der *Sahli*schen Versuchsanordnung der ganze Mageninhalt leicht aus diesem Organe durch den Einfluß der Schwere und der Auspressung.

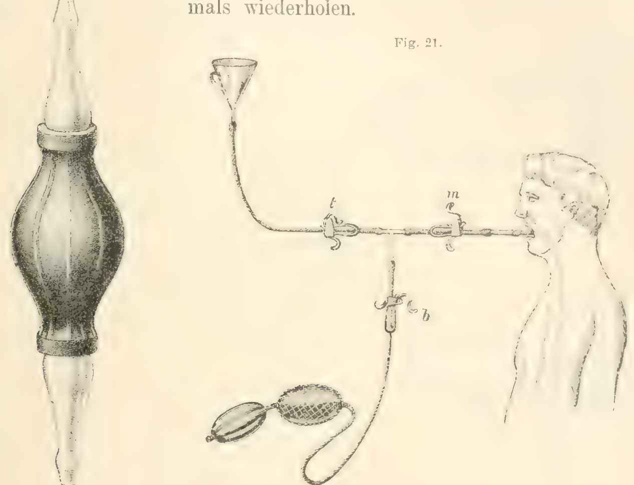
Falls das Expressionsverfahren nicht zum Ziele führt, kann man sich der Aspiration bedienen, indem man den in der Fig. 20 abgebildeten *Friedlieb*schen Aspirator[1] an die Schlundsonde ansetzt und durch Zusammendrücken und Wiederentfaltung desselben den Mageninhalt ansaugt. Der *Friedlieb*sche Aspirator besteht aus einem ovalen Gummiballon, welcher

[1] *K. Friedlieb*, Ein einfacher Saugapparat für Magenausspülungen. Deutsche med. Wochenschr. Bd. 19, S. 1353—1354 (1894).

an beiden Enden mit weiten Öffnungen versehen ist, in welche breite konische Glasröhren eingefügt sind. Eine dieser Glasröhren wird an die Schlundsonde angesetzt. Die äußere Öffnung der anderen wird während des Zusammendrückens des Gummiballons mit dem Finger zugehalten oder bleibt offen, je nachdem man den Mageninhalt ansaugen oder Luft in die Schlundsonde einblasen will, um eventuell die Sonde verstopfende Speisereste zu entfernen. Der *Friedlich*sche Aspirator hat den Vorteil, daß man an der Glasröhre erkennen kann, ob er den Mageninhalt aufsaugt oder nicht. Außerdem kann man, ohne den Gummiballon zu entfernen, den aufgesaugten Mageninhalt sogleich, durch Zuklemmen des herausragenden Sondenendes und Zusammendrücken des Ballons nach außen, entleeren und die Aspiration nötigenfalls mehrmals wiederholen.

Fig. 20.

Fig. 21.

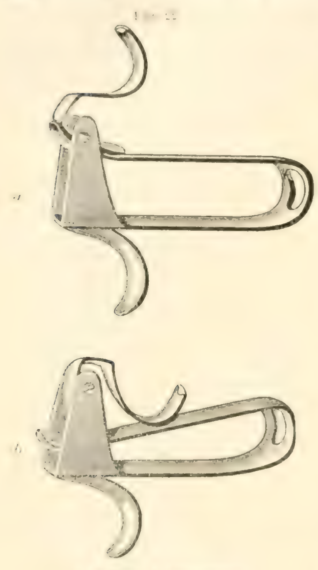


Statt des *Friedlich*schen Aspirators empfiehlt *Strauss*[1] folgende Einrichtung, welche die nebenstehende Fig. 21 veranschaulicht. An Stelle des gewöhnlichen Glasrohres, welches zwischen Trichterschlauch und Magenschlauch eingeführt wird, fügt *Strauss* ein T-Rohr ein, dessen senkrecht stehender Schenkel mit einem Doppelgebläse verbunden wird. Die verschiedenen vom T-Rohr ausgehenden Schläuche sind mit besonderen (Fig. 22) Schlauchklemmen versehen, welche je nach dem erforderlichen Zwecke geschlossen oder geöffnet werden können. Wenn die Klemmen *t* (Trichterschlauch) und *m* (Magenschlauch) geöffnet sind und die Klemme *b* (Gummigebläse) geschlossen ist, so entspricht die *Strauss*sche Vorrichtung der

[1]) *H. Strauss*, Zur Methodik der Mageninhaltsentnahme. Therapeut. Monatsschr. Bd. **9**. S. 125—127 (1895).

gewöhnlichen Einrichtung zur Magenausspülung. Beim Eintritte einer Verstopfung des Magenschlauches bedarf es nur des Schlusses der Klemme *l*, der Öffnung der Klemmen *k* und *m* sowie einiger Ballonstöße mit dem Doppelgebläse, um die Verstopfung des Magenschlauches auf dem Wege der Kompression aufzuheben.

III. Feststellung der Gesamtmenge des Mageninhaltes. Nach Einnahme einer rein flüssigen Probekost wie die *Sahli*schen Suppenfrühstücke kann man mittelst der *Sahli*schen gelochten Schlundsonde in der angegebenen Weise den Mageninhalt ziemlich leicht vollständig entleeren. Dies ist aber nicht mehr der Fall bei Anwendung brot- oder fleischhaltiger Probemahlzeiten, bei welchen die Sondenfenster durch feste Bröckel häufig verstopft werden.



a geöffnet, *b* geschlossen

In letzterem Falle bedient man sich des zur annähernden Schätzung des im Augenblicke der Ausheberung im Magen vorhandenen Gesamtinhaltes empfohlenen Restverfahrens nach *Mathieu* und *Rémond*.[1] Nach der Ausheberung wird durch die mit einem Glastrichter versehene Schlundsonde eine bekannte Wassermenge *q* (100—200 cm^3) in den Magen gegossen. Durch wiederholtes Heben und Senken des Trichters sowie leichtes Kneten des Magens wird das Wasser mit den im Magen gebliebenen Rückständen möglichst vermischt. Diese Mischung wird ausgehebert.

Man bestimmt die Menge a des durch die Schlundsonde ausgeheberten unverdünnten Mageninhaltes, dessen Gesamtazidität b (vgl. S. 62) und die Gesamtazidität c des bei der zweiten Ausheberung erhaltenen verdünnten Mageninhaltes. Die Azidität c des verdünnten Mageninhaltes ist stets geringer als die Azidität b des ursprünglichen unverdünnten Mageninhaltes. Diese beiden Aziditätszahlen b und c stehen im umgekehrten Verhältnisse als die Mengen des unverdünnten und des verdünnten Mageninhaltes. Bezeichnet man als x die nach der ersten Ausheberung im Magen noch vorhandene unbekannte Chymusmenge, so entspricht x + q der durch die Wassermenge q verdünnten Mageninhaltsmenge, welche sich im Augenblicke der

[1] A. *Mathieu* et *Rémond*, Note sur un moyen de déterminer la quantité de liquide contenu dans l'estomac et la quantité de travail chlorhydropeptique effectué par cet organe. Compt. rend. de la Soc. de Biol. T. 42. p. 591—593 (1890).

zweiten Ausheberung im Magen befindet. Man erhält also folgende Gleichung: $\frac{b}{c} = \frac{x + q}{x}$, woraus sich der Wert von x berechnen läßt: $x = \frac{cq}{b - c}$. Da die im Augenblicke der ersten Ausheberung im Magen vorhandene Gesamtchymusmenge v der Summe der Menge a des durch die Schlundsonde ausgeheberten unverdünnten Mageninhaltes und der Menge x des dann noch im Magen zurückgebliebenen Chymus entspricht, so ergibt die Formel $v = a + \frac{cq}{b - c}$ die Gesamtmenge des Mageninhaltes im Augenblicke der Ausheberung.

Wegen der ungenügenden Durchmischung des Spülwassers mit dem Chymus, der fortdauernden Magensaftabsonderung sowie der Möglichkeit vom Eintritte eines Teiles des Mageninhaltes in den Darm oder vom Rückflusse von Darmsekreten (Galle, Pankreassaft, Darmsaft) in den Magen während den zur Ausspülung des Magens vor der zweiten Ausheberung nötigen Manövern ermittelt man mittelst des *Mathieu-Rémond*schen Restverfahrens keineswegs genau die Gesamtmenge des Mageninhaltes im Augenblicke der Ausheberung einer feste Teile enthaltenden Probekost.[1]

Strauss[2] hat vorgeschlagen, beim Restverfahren das spezifische Gewicht statt der Gesamtazidität als Grundlage der Berechnung zu nehmen. Dadurch wird der Einfluß der während der Ausspülung fortdauernden Magensaftabsonderung auf die Berechnung der Gesamtmenge des Mageninhaltes vielleicht verringert, jedoch nicht die der anderen soeben besprochenen Irrtumsursachen. Zur Berechnung kann man die *Mathieu-Rémond*sche Formel benutzen, indem man b als spezifisches Gewicht des unverdünnten und c das spezifische Gewicht des verdünnten Mageninhaltes annimmt. *Strauss* benutzt folgende Formel $x = \frac{vs + (a - v)s' - a}{s - s'}$, wo x die gesuchte Gesamtmenge des Mageninhaltes bezeichnet, *s* das spezifische Gewicht des unverdünnten Mageninhaltes, *s'* das spezifische Gewicht des verdünnten Mageninhaltes, *v* die Menge des ausgeheberten unverdünnten Mageninhaltes, *a* die in den Magen gegossene Wassermenge.

IV. Feststellung der abgesonderten Magensaftmenge. Man kann das Sekretionsvermögen des Magens annähernd ermitteln, indem man eine Probekost wählt, welche eine Berechnung des Anteiles des Magensaftes an der Gesamtmenge des ausgeheberten Mageninhaltes erlaubt. Solche Probemahlzeiten sind das *Meunier*sche Probefrühstück (S. 45), das Probefrühstück von *Roux* und *Laboulais* (S. 45), das Fettzwiebackfrühstück von *Strauss* und *Leva* (S. 45), die *Kuyper*sche mit Hydrodinatriumphosphat versetzte Fleischextraktlösung (S. 46), die *Mintz*sche mit Ferrum ammoniaco-

---

[1] *A. Schüle*, Über die Restbestimmung des Mageninhalts nach *Mathieu-Rémond*. Arch. für Verdauungskrankh. Bd. **14**. S. 640—644 (1908).

[2] *H. Strauss*, Zur Methodik der Mageninhaltsentnahme. Therapeut. Monatsh. Bd. **9**. S. 125—127 (1895).

citricum versetzte Fleischextraktlösung (S. 46), das Mehlsuppenfrühstück nach *Sahli* und *Seiler* (S. 47), die *Sahli*sche Eigelbbouillonsuppe, die mit Neutralrot gefärbte *Schlaepfer*sche Mehlsuppe (S. 47), die mit Jodkalium versetzte Mehlsuppe nach *Inouye* und *Maguruma* (S. 48).

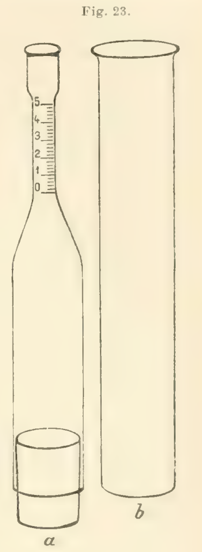
Bei allen diesen Verfahren ermittelt man die Gesamtmenge *a* des Mageninhaltes im Augenblicke der Ausheberung. Dazu benutzt man das *Mathieu-Rémond*sche Restverfahren nach Einnahme der feste Stoffe enthaltenden Probefrühstücke von *Meunier*, von *Roux* und *Laboulais*, von *Strauss* und *Leva*. Nach Einnahme der *Kuyer*schen Fleischextraktlösung, der *Mintz*schen Fleischextraktlösung, des Mehlsuppenfrühstückes nach *Sahli* und *Seiler*, der Eigelbbouillonsuppe nach *Sahli*, der Mehlsuppe nach *Schlaepfer*, der Mehlsuppe nach *Inouye* und *Maguruma* wird der Mageninhalt mittelst der *Sahli*schen Schlundsonde nach der *Sahli*schen Versuchsanordnung (S. 50) ausgehebert und das so erhaltene Flüssigkeitsvolumen als Gesamtmenge des Mageninhaltes a betrachtet. Man stellt den prozentigen Eisen-, P^2O^5-, Fett- oder NaJ-Gehalt der Probekost b einerseits, des ausgeheberten Mageninhaltes c andrerseits fest. Unter der nicht völlig richtigen Voraussetzung, daß im Magen während der Verdauung eine annähernd gleiche Mischung der Probekost und des Magensaftes durch den Pförtner abfließt, kann man schließen, wieviel vom gefundenen Volumen des gesamten Mageninhaltes a der eingeführten Probekost und wieviel dem Magensafte entstammt. Dabei werden aber als Magensaft der verschluckte Speichel und die etwaigen vom Darme in den Magen rückgeflossenen Sekrete (Galle, Pankreassaft, Darmsaft) als Magensaft berechnet. Die im Mageninhalte noch vorhandene Probekost d ergibt sich nach der Formel $d = \frac{ac}{b}$, die Magensaftmenge e nach der Formel $e = a - d$.

Bezeichnet man durch f die prozentige Gesamtazidität des ausgeheberten Mageninhaltes und durch g die prozentige Gesamtazidität des im Mageninhalte vorhandenen Magensaftes, so entspricht letztere Gesamtazidität g der Formel $g = \frac{fa}{e}$. Dabei muß man aber die schon besprochenen Irrtumsursachen berücksichtigen.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes der Probekost und des ausgeheberten Mageninhaltes bedient sich *Mintz* des *Krüss*schen Kolorimeters (vgl. d. Handb., Bd. I, S. 652) und verfährt auf folgende Weise: 2 *cm*³ von der als Kontrollflüssigkeit dienenden Bouillonprobe werden mit 10 *cm*³ einer 5%igen Salzsäurelösung in einem der beiden Zylinder des Kolorimeters angesäuert. Man ergänzt mit destilliertem Wasser bis zum 20. Teilungsstriche dieses Zylinders und fügt hinzu 5 Tropfen einer 5%igen Lösung von Kaliumferrocyanat. Die nun blau gewordene Flüssigkeit wird mit destilliertem Wasser bis zum 50. Teilungsstriche des Zylinders des Kolorimeters ergänzt. Je nach der durch die Farbe vermuteten Verdünnung des Probefrühstückes mit Magensaft gießt man 2 oder 4 *cm*³ des ausgeheberten Mageninhaltes in den anderen Zylinder des Kolorimeters, fügt 10 *cm*³

einer 5%igen Salzsäurelösung hinzu, ergänzt mit destilliertem Wasser bis zum 20. Teilungsstriche des Zylinders und versetzt mit 5 Tropfen einer 5%igen Lösung von Kaliumferrocyanat. Es entsteht dann entweder sofort eine blaue Färbung oder vorher eine grüne. In diesem Falle muß man warten, bis die Blaufärbung der Flüssigkeit erreicht wird. Nun öffnet man den Hahn des Zylinders mit der Bouillonkontrollprobe und läßt aus derselben die Flüssigkeit so lange ablaufen, bis man in den beiden Zylindern die gleiche Intensität der blauen Farbe erzielt. Falls man dabei einen gewissen Unterschied in den Nuancen erhält, welcher die Genauigkeit der Arbeit stört, so gießt man in den Zylinder mit dem Mageninhalte Wasser bis zum Striche hinein, bei welchem in diesem Zylinder eine fast gleich intensive Färbung wie im anderen Zylinder entsteht. Hierauf gießt man die ausgegossene Flüssigkeit wieder ein und wiederholt die Untersuchung. Statt des *Krüss*schen Kolorimeters kann man den *Duboscq*schen anwenden, welcher äußerst leicht einen sehr genauen Vergleich der in der Kontrollbouillonprobe und im ausgeheberten Mageninhalte erzielten Färbungen erlaubt.

Fig. 23.



Die P^2O^5-Bestimmung erfolgt auf üblicher Weise (vgl. d. Handb. Bd. I. S. 480), die KJ-Bestimmung nach dem *Fresenius*schen Verfahren, die Neutralrot-Bestimmung auf kolorimetrischem Wege.

Zur Fettbestimmung benutzen *Strauss* und *Leva* die *Wollny*sche refraktometrische Methode (vgl. d. Handb. Bd. 5. S. 436), *Inouye* und *Muguruma* die *Soxhlet*sche Methode, *Sahli* das *Gerber*sche azidobutyrometrische Verfahren (vgl. d. Handb. Bd. V. S. 434), *Sahli* benutzt dazu eigene Butyrometer (*a*) mit Aluminiumhülse[1]) (*b*), welche nebenstehende Fig. 23 veranschaulicht. Diese Butyrometer haben eine Gesamtlänge von 11·5 *cm*. Sie sind beiderseitig offen. Ihr weiteres Ende wird mit einem konischen, mit seinem dickeren Ende eingeführten Kautschukpfropfen verschlossen. Von der engsten Stelle der trichterförmigen Verengerung bis zu 1—2 *cm* vom breiten Ende faßt jeder Butyrometer 11 cm^3. Zwischen den Teilstrichen 5 und 0·05 der am engen Halse des Butyrometers befindlichen Skala faßt der Butyrometer 0·25 cm^3. Jeder Butyrometer wird zur Zentrifugierung in eine zylindrische Aluminiumhülse (Fig. 23*b*) gebracht.

Da das Verfahren der Fettbestimmung nach *Gerber* bei Anwendung der *Sahli*schen butyrometrischen Methode unter sorgfältigster Beobachtung der durch *Sahli* angegebenen Kautelen erfolgen muß, werden die *Sahli*schen Vorschriften hier genau wiedergegeben.[2])

[1]) Zu beziehen von *Büchi & Sohn* in Bern

[2]) *H. Sahli*, loc. cit. S. 642.

In einen Meßzylinder von 10 cm^3 Inhalt gießt man 5 cm^3 der vorher erwärmten, gut durchgeschüttelten Mehl- oder Eigelbsuppe. Unter Kühlung des Meßzylinders fügt man allmählich 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·820 bis 1·825 bei 15° C) hinzu. Man verschließt das weite Ende des Butyrometers mittelst eines mit Talkpulver eingeriebenen leicht konischen Gummipfropfens, den man mit dem dicken Ende einführt. Man gießt vorsichtig und langsam die Suppe-Schwefelsäure-Mischung in den Butyrometer durch sein dünnes Ende, indem man darauf achtet, daß sich dabei der enge Teil des Butyrometers durch Capillarität nicht verschließt. Nachdem die gesamte Suppe-Schwefelsäure-Mischung sich im breiten Teil des Butyrometers befindet, läßt man 0·05 cm^3 Amylalkohol mittelst einer Pipette in den Butyrometer fließen. Nun verschließt man das dünne Ende des Butyrometers mittelst eines Pfropfens, schüttelt kräftig um und läßt die Mischung stehen, bis man den ausgeheberten Mageninhalt in ganz gleicher Weise in einem zweiten Meßzylinder mit Schwefelsäure versetzt und in einen zweiten Butyrometer gebracht hat. Beide Butyrometer werden gleichzeitig 2 Minuten in ein siedendes Wasserbad eingetaucht und nachher sofort in die Zentrifuge gebracht, so daß das dünne Ende jedes Butyrometers zentralwärts liegt. Für die Zentrifugierung empfiehlt *Sahli* den Kautschukpfropfen nur so weit einzuführen, daß die obere Grenze der Flüssigkeit bloß bis etwa zum dünneren Ende des konischen Teiles steht, weil die Ansammlung des Fettes da am leichtesten vor sich geht. Die Ablesung muß, während die Flüssigkeit noch ganz warm ist, erfolgen. Dazu wird der Kautschukpfropfen durch schraubende Drehung so weit in der Mündung des Butyrometers verschoben, daß das untere Ende der Fettschicht mit ihrem unteren Meniscus auf den Nullpunkt der Skala zu liegen kommt. Dabei muß man darauf acht geben, daß das schwarze Klümpchen unlöslicher Substanz (Zellulose usw.), welches sich an der unteren Grenze der Fettschicht ansammelt, im weiten Teile des Butyrometers zurückbleibt, was sich meist leicht bewerkstelligen läßt, indem man das letztere beim Verschieben des Kautschukpfropfens ganz langsam und vorsichtig, während man das Emporquellen des Fettes beobachtet, aus der wagerechten zur senkrechten Stellung aufrichtet. Das stark lichtbrechende, wenig gefärbte Fett soll sich dann in eine scharfe Linie gegen die dunkler gefärbte, aber auch noch durchsichtige wässerige Flüssigkeit abgrenzen. Gelingt es beim ersten Versuche nicht, die Abgrenzung des Fettes störende schwarze Klümpchen im weiten Teile des Butyrometers zurückzuhalten, so schraubt man den Pfropfen zurück, so daß die Flüssigkeit in den weiten Teil zurückkehrt, und wiederholt den Versuch. Bei einiger Übung gelingt es stets, das ungelöste Klümpchen zurückzuhalten und dadurch eine ganz scharfe Abgrenzung zwischen Fett und wässeriger Schicht zu erzielen. Die Schwierigkeit, welche für die glatte Einstellung der Fettschicht durch das Zelluloseklümpchen entsteht, wird bei Anwendung der Eigelbsuppe völlig vermieden. Man liest an der graduierten Skala, dem oberen Ende der Fettschicht entsprechend, unmittel-

bar den Fettgehalt in Gewichtspromillen ab. Wenn man Schwierigkeiten hat, das untere Ende der Fettsäule genau auf den Nullpunkt einzustellen, so kann man sich auch begnügen, beide Enden der Fettsäule überhaupt in den Bereich der Skala einzuschieben und dann die Zahl der zwischen den beiden Enden der Fettsäule liegenden Skalenteile abzulesen. Nach der ersten Ablesung wird die Flüssigkeit mittelst des Pfropfens wieder in den weiten Teil des Butyrometers zurückgeschraubt, nochmals für einige Augenblicke in das kochende Wasserbad gestellt, zentrifugiert, abgelesen usw., bis man übereinstimmende Werte erhält, was bei richtiger Ausführung schon bei den beiden ersten Zentrifugierungen erzielt wird. Die zum Verschluß der Butyrometer dienenden Pfropfen werden in mit etwas Formol versetztem Wasser aufbewahrt, wodurch der Gummi weich und geschmeidig bleibt. Vor jeder Bestimmung prüft man, ob der mit Talkpulver eingeriebene Gummipfropfen, das dicke Ende voran, sich leicht und glatt in den Butyrometer verschieben läßt, denn nur unter diesen Bedingungen gelingt es, die Fettschicht tadellos und ohne plötzliche Erschütterung vorwärts zu schieben, was zur Erzielung genauer Ergebnisse durchaus erforderlich ist.

Trotz allen Vorsichtsmaßregeln führen alle bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren zur Feststellung der abgesonderten Magensaftmenge zu mehr oder minder fehlerhaften Ergebnissen und erlauben höchstens eine annähernde Schätzung des Sekretionsvermögens des Magens bei Anwendung stets gleicher Bedingungen durch einen und denselben Beobachter. Nach *Barduchi*[1]) gibt die Methode von *Roux* und *Laboullais* nicht selten falsche Werte infolge von Beimengung von phosphatreichem Sekrete zur Probekost.

V. Physikalisch-chemische Untersuchung des Mageninhaltes. Man ermittelt auf übliche Weise das spezifische Gewicht, den Gefrierpunkt[2]), die Oberflächenspannung und die anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Mageninhaltes. *Traube* und *F. Blumenthal* haben das *Traube*sche stalagmometrische Verfahren zur Untersuchung des Mageninhaltes benutzt: Angaben darüber befinden sich S. 1364 des Bd. V dieses Handbuches.

VI. Eigentliche chemische Untersuchung des Mageninhaltes. Während der Filtration wird ein kleiner Teil der freien Salzsäure durch das Filtrierpapier adsorbiert. Außerdem besitzen die Filter eine besonders starke Adsorbierbarkeit für positive Eiweißionen, eine viel weniger ausgeprägte für negative Eiweißionen und eine sehr geringe für neutrales Protein.[3]) Deshalb soll man nie den Mageninhalt einer Filtration unter-

---

[1]) *Fr. Barduchi*, Vergleichende Untersuchungen bei Magenkrankheiten mit besonderer Berücksichtigung der Methoden zur Prüfung der motorischen Magenfunktionen Arch. f. Verdauungskrankh. Bd. **17**. Ergänz.-Heft. S. 1—56 (1911).

[2]) *H. Strauss*, Über den osmotischen Druck menschlicher Mageninhalte und seine Beziehungen zum Kochsalzgehalt. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. **57**. S. 1—26 (1905).

[3]) *J. Christiansen*, Beiträge zum Mechanismus der Magenverdauung. Biochem. Zeitschr. Bd. **47**. S. 226—249 (1912).

werten, weil er auf diese Weise Veränderungen in seiner Zusammensetzung erleiden kann. Bei allen Verfahren, welche es erlauben, geht man vom gut durchgeschüttelten und vermischten Mageninhalte aus. Wenn dies nicht zulässig ist (wie z. B. bei der Feststellung des peptischen Vermögens des Mageninhaltes mittelst Edestin oder der Gesamtsalzsäure nach *Sjöqvist*), zentrifugiert man den Mageninhalt möglichst rasch, was mittelst den *Jouan*schen Zentrifugierapparaten mit 7000 Drehungen (oder mehr) pro Minute sehr leicht gelingt und untersucht die vom Bodensatz getrennte klare Flüssigkeitsschicht. In den Fällen, wo man den ausgeheberten Mageninhalt benutzt, muß man ihn manchmal vom oben schwimmenden Schleim möglichst befreien, ehe man ihn durchschüttelt, um eine möglichst gleichmäßige Mischung des Mageninhaltes zu erzielen.[1])

Die chemische Untersuchung des Mageninhaltes faßt folgende Punkte: 1. Nachweis der Anwesenheit freier Salzsäure, Milchsäure, saurer Phosphate, flüchtiger Fettsäuren; 2. Feststellung der Gesamtazidität sowie des Gehaltes an Gesamtsalzsäure, freier und gebundener Salzsäure, Chloriden, sauren Phosphaten, gesamten organischen Säuren und Milchsäure; 3. Feststellung der enzymatischen Eigenschaften des Mageninhaltes; 4. Verdauungsgrad der im Mageninhalte vorhandenen Proteine, Kohlehydrate und Fette; 5. Schätzung des Schleimgehaltes; 6. Nachweis der Anwesenheit von Blut, Galle, Pankreassaft, Darmsaft, Urobilin, Tryptophan, Indol, Schwefelwasserstoff, Gasen und anomalen Bestandteilen (Alkaloide usw.).

Zurzeit besteht noch keine Einigkeit über die zur quantitativen Bestimmung der sauren Bestandteile und zur Feststellung der enzymatischen Eigenschaften des Mageninhaltes anzuwendenden Methoden. Gegen die meisten der bei der chemischen Untersuchung des Mageninhaltes benutzten Verfahren kann man überhaupt mehr oder minder wichtige Einwände erheben, so daß man die Bedeutung mehrerer der weiter unten gemachten Angaben oder beschriebenen Methoden keineswegs überschätzen darf.

1. Qualitative Prüfung auf Säuren. Die sauren Bestandteile des Mageninhaltes sind normalerweise beim Menschen und bei den höheren Säugetieren die Salzsäure und die sauren Phosphate. Der Mageninhalt kann aber außerdem Milchsäure und flüchtige Fettsäuren (Buttersäure, Ameisensäure, Baldriansäure) enthalten.

Die Salzsäure des Mageninhaltes bildet mit den Proteinen, den Proteosen und den Peptonen der Nahrung salzsaure Verbindungen, welche sehr leicht hydrolytisch aufspaltbar sind. Dieser Teil der Salzsäure wird als „gebundene Salzsäure" betrachtet, während die als solche im Mageninhalte vorhandene Salzsäure als „freie Salzsäure" angesehen wird. Wegen der eben erwähnten leichten Dissoziierbarkeit der Verbindungen zwischen der Salzsäure und den Proteinen oder ihren Spaltungsprodukten ist der Begriff der „freien" und „gebundenen" Salzsäure keineswegs völlig einwandfrei.

[1]) *E. Schütz*, loc. cit. S. 115.

Wie dem auch sei, wird der Mageninhalt auf die Anwesenheit der sogenannten „freien" Salzsäure, der Milchsäure, der flüchtigen Fettsäuren und der sauren Phosphate geprüft.

a) Nachweis freier Salzsäure. Man kann die Anwesenheit freier Salzsäure im Mageninhalte nur mittelst des *Günzburg*schen oder des *Boas*schen Reagens ermitteln.

Kongopapier reagiert blau, außer auf freie Salzsäure, manchmal auch auf organische Säuren; die so erzielte leichte blaue Färbung verschwindet aber bei Behandlung mit Äther, während die von der freien Salzsäure herrührende Färbung dadurch keine Veränderung erleidet. Kongopapier reagiert aber auch auf salzsaure Peptone, sobald diese eine hinreichende hohe Wasserstoffionenkonzentration aufweisen.

Dimethylamidoazobenzol ist auch nach *Christiansen* [1]) zu verwerfen.

Man wendet am besten das *Günzburg*sche Reagens an, indem man den Äthylalkohol durch Methylalkohol nach dem *Steensma*schen [2]) Vorschlage ersetzt. Das Reagens hat dann folgende Zusammensetzung: Phlorogluzin 2 *g*, Vanillin 1 *g*, Methylalkohol 30 *g*.

Um die Reaktion auszuführen, wird mittelst einer Impfnadel ein Tropfen des Reagens auf eine kleine weiße Porzellanschale gebracht und mittelst einer Spiritus- oder Mikrobrennergasflamme vorsichtig getrocknet. In die Mitte des ausgetrockneten hellgelben Fleckes wird mit der ausgeglühten Impfnadel ein Tropfen Mageninhalt gebracht und wieder vorsichtig erhitzt. Bei der Eintrocknung zeigt sich ein roter Ring oder Flecken, falls freie Salzsäure vorhanden ist, sonst bleibt der Flecken hellgelb. Man darf nach der Eintrocknung nicht mehr weiter erwärmen, da sonst eine, vom verbrannten Zucker des Mageninhaltes herrührende, braune Farbe auftritt, welche die *Günzburg*sche Reaktion stört.

Man muß stets die „*Steensma-Günzburg*sche Lösung mittelst verdünnter Salzsäure prüfen, da sie sich, selbst in dunkler Flasche, ziemlich rasch verändert. Sobald das fast farblose Reagens eine braune Färbung zeigt, darf man es nicht mehr benutzen.

Statt der *Günzburg*schen Lösung kann man die *Boas*sche anwenden, welche aus 2 *g* Rohrzucker, 1 *g* Resorzin, 100 *g* 60%igen Alkohols besteht. Das *Boas*sche Reagens hält sich etwas besser als das *Günzburg*sche, hat aber einen etwas wenig empfindlicheren Umschlag als letzteres.

Die *Günzburg*sche Reaktion scheint bei allen kristallinischen Säuren mit mehr als einer Karboxylgruppe positiv zu sein, während keine von den monokarbonischen Fettsäuren positiv reagiert. Sie wird durch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Apfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure gegeben. Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Propionsäure, Benzoësäure, Ameisensäure und Phthalsäure

---

[1]) *Steensma,* Zum Nachweis der freien Salzsäure im Mageninhalt. Biochem. Zeitschrift. Bd. **8**. S. 210—211 (1908).

[2]) *J. Christiansen,* Bestimmung freier Salzsäure im Mageninhalt. Biochem. Zeitschrift. Bd. **46**. S. 24—49 (1912).

zeigen hingegen keine positive Reaktion mit dem *Günzburg*schen Reagens.

Nach *Christiansen* hängt die *Günzburg*sche Reaktion keineswegs unmittelbar von der anwesenden Wasserstoffionenkonzentration ab, sondern nur davon, ob diese Wasserstoffionenkonzentration von einer Säure herrührt, welche imstande ist, beim Eintrocknen eine gewisse hohe Azidität zu erreichen, die der Azidität einer Normalsalzsäure ungefähr entspricht.

Jedenfalls zeigt im Mageninhalte eine positive *Günzburg*sche oder *Boas*sche Reaktion das Vorhandensein freier Salzsäure an.

b) Nachweis von Milchsäure. 10 cm^3 filtrierten Mageninhaltes werden mit 40 cm^3 vollkommen alkoholfreiem Äther in einem Scheidetrichter geschüttelt. Der ätherische Auszug wird vom Äther durch Verdunsten befreit. Der Rückstand wird in destilliertem Wasser aufgelöst. Diese wässerige Lösung wird tropfenweise zum *Uffelmann*schen Reagens hinzugefügt. Dieses Reagens wird durch Zusatz von 1 Tropfen Eisenchlorid zu 20 cm^3 einer wässerigen 1%igen Phenollösung gleich vor seiner Benutzung bereitet. Falls die so bereitete Flüssigkeit nicht durchsichtig ist, muß man sie mit destilliertem Wasser etwas verdünnen. Bei Gegenwart von Milchsäure verschwindet allmählich die amethystblaue Färbung der Flüssigkeit, um einer zeisiggelben Platz zu machen.

Man kann auch 1 Tropfen Eisenchlorid mittelst 20 cm^3 destillierten Wassers verdünnen, diese Flüssigkeit in zwei Reagenzgläser gleichen inneren Durchmessers verteilen und nun den einen Teil mit destilliertem Wasser, den anderen mit dem Ätherauszuge des filtrierten Mageninhaltes überschichten. Bei Milchsäureanwesenheit bildet sich dann an der Berührungsstelle zwischen Äther und Eisenchloridlösung ein grüngelber Ring.

Die *Hopkins*sche Reaktion ist äußerst empfindlich. Der filtrierte Mageninhalt wird auf dem Wasserbade etwas konzentriert und darauf mit etwas Alkohol in einem Scheidetrichter geschüttelt. Einige Tropfen des Alkoholextraktes werden in eine völlig trockene Reagensröhre gebracht, mit 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und 3 Tropfen einer gesättigten wässerigen Kupfersulfatlösung versetzt. Nun bringt man die Reagensröhre 5 Minuten in das siedende Wasserbad. Nach Erkalten werden 2 Tropfen 2%iger alkoholischer Thiophenlösung zur Flüssigkeit gesetzt. Die Reagenzröhre wird wieder in das siedende Wasserbad gebracht. Nach einigen Minuten entsteht eine kirschrote Färbung bei Milchsäureanwesenheit.

c) Nachweis flüchtiger Fettsäuren. Beim Vorhandensein relativ erheblicher Mengen flüchtiger Fettsäuren (Buttersäure, Essigsäure, Baldriansäure) erkennt man sie schon durch ihren charakteristischen Geruch. Meistens muß man sich aber dazu der *Leo*schen Reaktion bedienen. Man erwärmt 10 cm^3 unfiltrierten Mageninhaltes in einer Reagenzröhre, an deren freies Ende ein mittelst destillierten Wassers angefeuchteter Lackmuspapierstreifen sich befindet. Die sich verflüchtigenden Fettsäuredämpfe bewirken dann eine rote Färbung des Lackmuspapieres.

Um die Buttersäure oder die Ameisensäure zu charakterisieren, werden 10 *cm*³ unfiltrierten Mageninhaltes und 30 bis 40 *cm*³ Äther in einen Scheidetrichter gebracht. Nach tüchtigem Umschütteln wird die Ätherschicht entnommen, der Äther durch Verdunstung entfernt und der Rückstand in destilliertem Wasser aufgelöst.

d) Nachweis der Buttersäure. 1. Durch Zusatz von einem Chlorkalziumstücke zur wässerigen Lösung des Ätherrückstandes scheidet sich die Buttersäure in kleinen Öltröpfchen mit charakteristischem Geruche.

2. Durch Zusatz von einem geringen Barytwasserüberschusse zur wässerigen Lösung des Ätherrückstandes und vorsichtiges Abdampfen erhält man Baryumbutyratkristalle.

3. Der Zusatz von 4 bis 5 Tropfen Alkohol und 2 bis 3 *cm*³ Schwefelsäure zu 5 bis 6 Tropfen der wässerigen Lösung des Ätherrückstandes bewirkt die sofortige Entstehung eines angenehmen Geruches, welcher dem eines reifen Apfels oder des Ananas ähnelt.

e) Nachweis der Essigsäure. 1. Die wässerige Lösung des Ätherrückstandes wird mittelst einer verdünnten Sodalösung genau neutralisiert. Bei Hinzufügung von 1 bis 2 Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung entsteht eine dunkelrote Färbung, welche beim Erwärmen verschwindet, während sich ein rotbrauner Niederschlag von basisch-essigsaurem Eisenoxyd bildet.

2. Der Zusatz einiger Tropfen einer Silbernitratlösung zur mit Sodalösung neutralisierten wässerigen Lösung des Ätherrückstandes ruft die Bildung eines weißen Niederschlages hervor, welcher in siedendem Wasser löslich ist.

3. Beim Erwärmen des Ätherrückstandes mit etwas Schwefelsäure und Alkohol entsteht Essigester, welcher sich durch seinen besonderen angenehmen Geruch aufweisen läßt.

f) Nachweis saurer Phosphate. Man verreibt einige Kubikzentimeter des Mageninhaltes mit etwas gepulverten reinen Kalziumkarbonat und prüft dann die Reaktion mit Lackmuspapier. Falls sie sauer ist, so sind nach *Leo* saure Phosphate im Mageninhalte vorhanden. Wie *Barberio*[1] mit Recht hervorhebt ist das *Leo*sche Verfahren keineswegs zuverlässig.

2. Quantitative Prüfungen auf Säuren. Man muß nacheinander die Gesamtazidität, die Gesamtsalzsäure, die „freie" Salzsäure oder bei Fehlen der *Günzburg*schen Reaktion das sogenannte „Salzsäuredefizit", die sauren Phosphate, die Milchsäure und die organischen Säuren quantitativ feststellen. Bei der Bestimmung der Gesamtsalzsäure und der „gebundenen" Salzsäure muß man die festen Chloride und das leicht flüchtige Ammonchlorid berücksichtigen.

---

[1]) *M. Barberio*, Über den Wert der *Leo*schen Methode für die Bestimmung der Azidität der monometallischen Phosphate im Mageninhalt. Deutsche med. Wochenschr., Bd. **34**, S. 104—105 (1908).

a) Gesamtazidität. Eigentlich muß man als Azidität des Mageninhaltes die Konzentration der Wasserstoffionen betrachten, welche man entweder genau mittelst des elektrometrischen Verfahrens der Gasketten (vgl. d. Handb., Bd. V, S. 500—524) oder mittelst der Indikatorenmethode nach dem Vorschlage von *Michaelis* und *Davidsohn* (vgl. d. Handb., Bd. V, S. 326—327) ermittelt.

Die durch die Titrierungsverfahren erhaltene Gesamtazidität entspricht keineswegs der Wasserstoffionenkonzentration des Mageninhaltes, denn die Konzentration der Wasserstoffionen wechselt stetig während der Titrierung.[1] Durch den Zusatz von Natronlauge wird das Gleichgewicht der Lösung derart gestört, daß die an Proteine, Proteosen, Peptone, Polypeptiden, Aminosäuren oder Salze gebundene Salzsäure nach und nach frei wird. Außerdem können Proteosen und Peptone sowohl mit Basen als mit Säuren Salze bilden.[2]

Deshalb muß man zu den Aziditätsbestimmungen stets unfiltrierten, gut umgeschüttelten Mageninhalt benutzen und neutrales Lackmuspapier nach *Henriques* und *Sörensen* (vgl. d. Handb., Bd. VI., S. 495—496) oder Alizarinrot als Indikator anwenden. Die Titrierung erfolgt mittelst dezinormaler Natronlauge unter stetigem Umrühren mit einer Spatel des in einer weiten Porzellanschale befindlichen Mageninhaltes. Bei Anwendung des Alizarinrotes hört man mit dem Natronlaugenzusatze auf, sobald eine bleibende rote Färbung erzeugt wird.[3]

Die Gesamtazidität wird in Titrierungs- oder Aziditätsgrade berechnet. Als solche betrachtet man die Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Natronlauge, welche man zu 100 cm^3 Mageninhalt hinzufügen muß, um den die Neutralisation des Magensaftes anzeigenden Umschlag des Indikators hervorzurufen. Die Berechnung der Gesamtazidität in Salzsäure ist unrichtig, denn die Gesamtazidität hängt noch von anderen Faktoren ab.

b) Feststellung der Menge der Gesamtsalzsäure. Man bedient sich dazu entweder des durch *Reissner*[4] veränderten *Lüttke-Martius*schen

---

[1]) *S. P. L. Sörensen,* Enzymstudien. Biochem. Zeitschr. Bd. **21**. S. 131—304 (1909).

[2]) *S. Bugarsky* und *L. Liebermann,* Über das Bindungsvermögen eiweißartiger Körper für Salzsäure, Natriumhydroxyd und Kochsalz. *Pflügers* Arch. Bd. **72**. S. 51—74 (1898). — *J. Christiansen,* Titrimetrische Untersuchungen über die Pepsinverdauung. Biochem. Zeitschr. Bd. **46**. S. 50—70 (1912).

[3]) *J. Volkard,* Über das Alkalibindungsvermögen und die Titration der Magensäfte. Münchener med. Wochenschr. Bd. **50**. S. 2129—2131 und 2185—2187 (1903). — *O. Reissner,* Zur Methodik der Salzsäurebestimmung im Mageninhalt. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. **48**. S. 101—119 (1903). — *A. Müller,* Der Einfluß der Salzsäure auf die Pepsinverdauung. Deutsch. Arch. f. klin. Med. Bd. **94**. S. 27—46 (1908). — *A. Döhrn,* Bemerkung über Titration von Magensäften. Deutsch. Arch. f. klin. Med. Bd. **104**. Bd. 561—566 (1911). — *J. Christiansen,* Die Bestimmung der Gesamtsalzsäure im Mageninhalt. Biochem. Zeitschr. Bd. **46**. S. 82—93 (1912).

[4]) *O. Reissner,* Zur Methodik der Salzsäurebestimmung im Mageninhalte. Zeitschrift f. klin. Med. Bd. **48**. S. 101—119 (1903).

Verfahrens oder des durch *Bourget*[1]) und *Boas*[2]) veränderten *Sjöqvist*schen[3]) Verfahrens.

1. *Reissner*sches Verfahren: 1. Bei dieser Methode bestimmt man nacheinander den Chlorgehalt der Salzsäure und der festen Chloride a, den Chlor der festen Chloride b allein, den Gesamtchlor c. a—b oder d ergibt also den Chlor der Gesamtsalzsäure, c—a oder e den Chlor des Ammonchlorides und der flüchtigen Chlorverbindungen.

α) Zu 100 cm^3 unfiltrierten, gut durchgeschüttelten Mageninhaltes wird die vorher zur Neutralisierung der Gesamtazidität festgestellte Menge dezinormaler Natronlauge zugesetzt, auf dem Wasserbade oder einer Asbestplatte im Platintiegel zur Trockne eingedampft und dann über freier Flamme verkohlt, so lange der Rückstand mit leuchtender Flamme brennt, aber nicht länger. Man muß die nötigen Vorsichtsmaßregeln anwenden, damit die festen Chloride sich beim Glühen nicht verflüchtigen. Deshalb ist die Anwendung des *Wislicenus*schen Platintiegels für genaue Veraschungen sehr empfehlenswert.[4])

Nach Erkalten des Veraschungsrückstandes wird die Kohle mit etwas destilliertem Wasser angefeuchtet und zerrieben, auf ein Filter gebracht und mit ca. 100 cm^3 heißen Wassers ausgelaugt. Das Filtrat wird in einem geeichten Meßkolben von 200 cm^3 Inhalt aufgefangen, mit 20 cm^3 dezinormaler Silbernitratlösung (17 *g* pro Liter) versetzt und mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke gefüllt. Nun filtriert man. Zu 100 cm^3 des Filtrates fügt man einige Tropfen einer konzentrierten Ferrinitratlösung. Diese Flüssigkeit wird tropfenweise unter Umschütteln mit einer dezinormalen Rhodanammoniumlösung (7·6 *g* pro Liter) versetzt, bis eine bleibende gelbrote oder blutrote Färbung die Überführung des ganzen Silbernitratüberschusses in Rhodansilber anzeigt.

Um den Chlorgehalt der Gesamtsalzsäure und der festen Chloride a zu berechnen, verdoppelt man die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Rhodanlösung und zieht diese Zahl von den 20 cm^3 Silbernitratlösung ab, welche dem Mageninhalte zugefügt wurden.

β) Dieselbe Prozedur wird mit 10 anderen cm^3 des unfiltrierten, gut durchgeschüttelten Mageninhaltes ohne vorherige Neutralisation mittelst dezinormaler Natronlauge wiederholt. Da die Salzsäure beim Verdampfen sich verflüchtigt, so verbinden sich nur die festen Chloride mit dem Silber.

---

[1]) *Bourget,* Nouveau procédé pour la recherche et le dosage de l'acide chlorhydrique dans l'estomac. Arch. de médec. expér. et d'anat. pathol. T. **1**. p. 844—851 (1889).

[2]) *I. Boas,* Beitrag zur Methodik der quantitativen Salzsäurebestimmung des Mageninhaltes. Zentralbl. f. klin. Med. Bd. **12**. S. 33—37 (1891).

[3]) *J. Sjöqvist,* Physiologisch-chemische Beobachtungen über Salzsäure. Skand. Arch. f. Physiol. Bd. **5**. S. 278—376 (1895); Bd. **6**. S. 255—261 (1895). — Einige Bemerkungen über Salzsäurebestimmungen im Mageninhalte. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. **32**. S. 451—463 (1897).

[4]) *Lassar-Cohn,* Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Hamburg 1909. S. 1234 u. folg.

Deshalb genügt es, 10 *cm*³ dezinormaler Silbernitratlösung anzuwenden. Mittelst der Titration nach *Volhard* (vgl. dieses Handb., Bd. I, S. 417, 478; Bd. V, S. 291, 292) ermittelt man den Chlorgehalt der festen Chloride b.

γ) Zur Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes c des Mageninhaltes werden 10 *cm*³ des unfiltrierten, gut durchgeschüttelten Mageninhaltes mit 20 *cm*³ dezinormaler Silbernitratlösung in einen geeichten Meßkolben von 200 *cm*³ Inhalt gebracht, welcher bis zur Marke mit destilliertem Wasser gefüllt wird. Man filtriert, fügt einige Tropfen konzentrierter wässeriger Ferrinitratlösung zu 100 *cm*³ des Filtrates und titriert nach *Volhard* durch tropfenweises Versetzen mit dezinormaler Rhodanammoniumlösung bis zur bleibenden gelbroten Färbung. Die so verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Rhodanlösung wird verdoppelt und von den 20 *cm*³ Silbernitratlösung abgezogen. Die so erhaltene Zahl zeigt den Gesamtchlorgehalt c des Mageninhaltes an.

Um die Menge der im Mageninhalte vorhandenen Gesamtsalzsäure zu berechnen, zieht man vom in Kubikzentimeter dezinormaler Natronlauge ausgedrückten Werte a der Summe der Gesamtsalzsäure und der festen Chloride den auf die gleiche Weise ausgedrückten Wert b der festen Chloride ab. Die gefundene Zahl d wird mit 0·00365 vervielfacht, wodurch man die absolute Salzsäuremenge in 100 *cm*³ Mageninhalt oder dessen Prozentsatz an Gesamtsalzsäure erhält. Um die Gesamtsalzsäure in Aziditätsgrade auszudrücken, vervielfacht man mit 10 die Zahl d.

Der Gesamtchlor, der Chlor der Gesamtsalzsäure, der Chlor der festen Chloride und der Chlor des Ammonchlorides sowie der flüchtigen Chlorverbindungen werden durch Vervielfältigung mit 0·003545 der in Kubikzentimeter dezinormaler Natronlauge ausgedrückten Zahlen c, d, b und e erhalten.

2. *Sjögrist*sches Verfahren: 10, 20 oder 30 *cm*³ filtrierten Mageninhaltes werden in ein Porzellantiegel mit überschüssigem chlorfreien Baryumkarbonat versetzt. Man erwärmt auf gelinde Weise bis zur völligen Abdampfung der Flüssigkeit. Dann steigert man allmählich den Wärmegrad bis zur gänzlichen Verkohlung der Masse. Dabei werden das Laktat und alle organischen Baryumsalze zerstört, während der Baryumchlorid hingegen unverändert bleibt. Nach der Veraschung läßt man den Tiegel erkalten. Man löst den Rückstand von den Wänden des Tiegels äußerst vorsichtig ab, pulvert ihn möglichst fein und sammelt ihn auf einem Filter. Dann behandelt man diesen Rückstand mittelst siedenden Wassers bis zur völligen Extraktion des gesamten Chlorbaryums aus der Kohlemasse. Daß dies erreicht wird, erkennt man am Fehlen jeder Fällung bei Schwefelsäurezusatz zum Filtrate. Man darf diese Kontrollprobe erst nach mehreren Auswaschungen des Filtrates mit siedendem Wasser anstellen. Das Gesamtfiltrat wird mit einigen Tropfen gesättigter wässeriger Natriumkarbonatlösung versetzt. Der gebildete Baryumkarbonatniederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit destilliertem Wasser so lange

gewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaktion mit Lackmuspapier mehr gibt. Filter nebst Niederschlag werden dann in ein Becherglas gespült. Unter stetigem Schütteln, um das Baryumkarbonat in die Flüssigkeit zu verteilen, fügt man allmählich dezinormale Salz- oder Schwefelsäure hinzu bis zur völligen Lösung des Baryumkarbonates bzw. bis zur schwachsauren Reaktion der Flüssigkeit. Durch Kochen wird letztere von der Kohlensäure befreit. Dann wird sie mit einigen Tropfen einer 1⁰/₀igen alkoholischen Phenolphtaleinlösung versetzt und mit dezinormaler Natronlauge bis zum rötlichen Umschlage des Indikators zurücktitriert. Die dazu erforderliche Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Natronlauge wird von der Anzahl Kubikzentimeter der zugesetzten dezinormalen Salz- oder Schwefelsäure abgezogen, wodurch man den Wert des Gesamtsäuregehaltes des Mageninhaltes erhält, welchen man dann in Aziditätsgrade oder in Salzsäure berechnet.

Beim *Sjöqvist*schen Verfahren wird der Ammonchlorid zu Baryumchlorid umgewandelt und also mit der gesamten Salzsäure bestimmt. Zur Vermeidung dieses Fehlers muß man die Menge des Ammonchlorides für sich feststellen und sie von der beim *Sjöqvist*schen Verfahren erhaltenen Zahl abziehen. Dazu wird der meistens sehr geringe Ammoniakgehalt des filtrierten Mageninhaltes nach der *Folin*schen Methode festgestellt (vgl. dieses Handb., Bd. III, S. 765—767). Die auf 100 *cm*³ Mageninhalt zurückgebrachte entsprechende Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Natronlauge wird von der Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Säure, welche den nach dem *Sjöqvist*schen Verfahren ermittelten Gesamtsalzsäuregehalt der gleichen Mageninhaltsmenge entspricht, abgezogen, wodurch man den wirklichen Salzsäuregehalt des Mageninhaltes in Aziditätsgrade erhält, welchen man natürlich auch als Salzsäure berechnen kann.

c) Bestimmung der freien Salzsäure. Der Gehalt des Mageninhaltes an sogenannter „freier" Salzsäure wird nach dem *Mintz*schen Verfahren ermittelt, indem man mit dezinormaler Lauge titriert unter Anwendung des *Günzburg*schen oder *Boas*schen Reagens auf freie Salzsäure als Indikator. Wie *Cohnheim*[1]) und *Lefmann*[2]) es mit Recht hervorheben, bestimmt man eigentlich mit dem *Günzburg*schen Reagens nicht nur die im Überschusse im Magen befindliche Salzsäure, welche keine Bindung mehr mit dem Nahrungseiweiß oder dessen Spaltprodukte eingehen könnte, sondern auch ein Teil der an den Proteinen oder ihren Spaltprodukten gebundenen Salzsäure, welche durch Hinzufügung von Natronlauge allmählich wieder frei wird.

10 *cm*³ unfiltrierten, gut durchgeschüttelten und vermischten Mageninhaltes werden mit dezinormaler Natronlauge allmählich versetzt. Von Zeit zu Zeit wird mit einer Impfnadel ein Tropfen des durch *Steensma* ver-

[1]) *O. Cohnheim,* Die Physiologie der Verdauung und Aufsaugung. *Nagels* Handb. d. Physiol. Bd. 2. 2. Hälfte. S. 544 u. ff. Braunschweig 1907.

[2]) *G. Lefmann,* Die Funktionsprüfung des Magens nach Probekost. Wiesbaden 1911. S. 23.

änderten *Günzburg*schen Reagens (oder des *Boas*schen Reagens) auf eine kleine weiße Porzellanschale gebracht, mittelst einer Spiritus- oder Mikrobrennerglasflamme getrocknet, in die Mitte des ausgetrockneten hellgelben Fleckes ein Tropfen Mageninhalt mit einer ausgeglühten Impfnadel gebracht und vorsichtig erhitzt unter sorgfältigster Beobachtung der auf S. 59 beschriebenen Kautelen. Sobald keine rote Färbung mehr bei Anstellung der *Steensma-Günzburg*schen oder der *Boas*schen Probe entsteht, hört man mit dem Zusatze dezinormaler Natronlauge auf. Aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Natronlauge berechnet man die „freie" Salzsäure entweder in Aziditätsgraden oder als Salzsäure.

Man hat vorgeschlagen, die Menge der freien Salzsäure kapillarimetrisch nach *Holmgren* (vgl. dieses Handb., Bd. VI, S. 104—105) festzustellen. Da man aber dabei Kongorot als Indikator benutzt, so erzielt man mittelst dieses Verfahrens zu hohe Zahlen (vgl. diesen Band, S. 59).

d) Bestimmung des Salzsäuredefizits. Beim Fehlen freier Salzsäure", d. h. mittelst des *Günzburg*schen Reagens nachweisbarer Salzsäure, bestimmt man das sogenannte „Salzsäuredefizit", d. h. die zur völligen Sättigung der Proteine des Mageninhaltes und deren Spaltungsprodukte erforderliche Salzsäuremenge.

10 cm^3 unfiltrierten, durch Umschütteln gut vermischten Mageninhaltes werden mit dezinormaler Salzsäure allmählich versetzt bis zum Augenblicke, wo eine rote Färbung bei Anstellung der *Steensma-Günzburg*schen oder der *Boas*schen Probe eintritt. Aus der dazu verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Salzsäure berechnet man das Salzsäuredefizit entweder in Aziditätsgraden oder als Salzsäure.

e) Bestimmung der gesamten „gebundenen" Salzsäure. Bei Vorhandensein „freier" Salzsäure erhält man den Wert der gesamten „gebundenen" Salzsäure durch Abziehen der „freien" Salzsäure von der Gesamtsalzsäure. Bei Salzsäuredefizit befindet sich die gesamte Salzsäure im sogenannten „gebundenen" Zustande und sind also beide Werte einander gleich.

f) Bestimmung der an den Aminogruppen gebundenen Salzsäure. Nach *Christansen*[1]) ist, sowohl im filtrierten als im unfiltrierten gut durchgemischten Mageninhalte, bei fehlender Milchsäure, der Unterschied zwischen den bei Anwendung von Kongopapier einerseits, vom *Günzburg*schen Reagens andrerseits zur Neutralisierung des Mageninhaltes erforderlichen Menge dezinormaler Natronlauge fast immer von derselben Größe wie die mittelst der *Sörensen*schen Formoltitrierung erhaltene Zahl. Daraus geht hervor, daß wahrscheinlich die Natronlaugemenge, welche zwischen *Günzburg*- und Kongo-Umschlag dem Mageninhalte zugesetzt wird, zur Abspaltung und Sättigung der an den während der peptischen Ver-

[1]) *J. Christiansen*, Titrimetrische Untersuchungen über die Pepsinverdauung. Biochem. Zeitschr. Bd. **46**, S. 50—70 (1912).

dauung allmählich neugebildeten Aminogruppen gebundenen Salzsäure verbraucht wird. Bei der Formoltitrierung verhalten sich nämlich die Proteine und deren erste peptische Verdauungsprodukte ungefähr wie Polypeptide, während die Hydrochloride der freien Aminosäuren, wenigstens die bei der Pankreatin-Erepsinverdauung entstehenden, sich titrimetrisch ungefähr wie reine Aminosäuren verhalten.[1])

Falls man die Mengen der an den Aminogruppen gebundenen Salzsäure feststellen will, so muß man bei Vorhandensein von Milchsäure oder von flüchtigen Fettsäuren diese erst mittelst Ätherextraktion entfernen. Die Titrierung der „freien" Salzsäure erfolgt mittelst dezinormaler Natronlauge und unter Anwendung des *Steensma-Günzburg*schen oder des *Boas*schen Reagens in der schon beschriebenen Weise. Ein anderer Teil des Mageninhaltes wird mit dezinormaler Natronlauge so lange versetzt, bis ein Tropfen des Mageninhaltes einen Kongopapierstreifen nicht mehr blau färbt. Enthält der Mageninhalt eine erhebliche Proteosenmenge, so ist der Umschlag oft undeutlich. Man benutzt dann als Vergleichslösung eine dezimolekulare Lösung sekundären Natriumzitrates, welche die Farbe des Kongopapiers nicht ändert. Man kann destilliertes Wasser dazu nicht anwenden, da es das Papier röter färbt, als letzteres am beim Wasserstoffionenexponenten 4·6 ungefähr liegenden, also auf der sauren Seite des Neutralpunktes befindlichen Umschlagspunkt ist. Zieht man nun von der bei Anwendung des Kongopapiers verbrauchten Zahl Kubikzentimeter dezinormaler Natronlauge die der „freien" Salzsäure entsprechende Zahl Kubikzentimeter dezinormaler Natronlauge, so erhält man nach *Christiansen* die an den während der peptischen Verdauung allmählich gebildeten Aminogruppen gebundene Salzsäuremenge. Man kann sie auch mittelst der *Sörensen*schen Formoltitrierung ermitteln, indem man die Formol-Phenolphtaleinmischung dem mittelst Azolitminpapier nach *Henriques* und *Sörensen* neutralisierten, von Ammoniak vorher befreiten Mageninhalte zufügt (vgl. dieses Handb., Bd. VI, S. 268, 275—277, 494—498).[2])

g) Jodometrische Methode zur Bestimmung der Säureaktivität nach Sahli-Wezrumba.[3]) Um die Fehlerquellen der zur Feststellung der Gesamtazidität der „freien" und der „gebundenen" Salzsäure angewandten Titrierungsverfahren zu vermeiden, bei welchen man jeden Augenblick eine andere Mischung vor sich hat, in welcher die für die Endreaktion entscheidende Dissoziation sich fortwährend ändert, haben *Sahli* und Frl. *Wez-*

[1]) *J. Christiansen*, Titrimetrische Untersuchungen über die Pankreatin-Erepsinverdauung. Biochem. Zeitschr. Bd. **46**. S. 71—81 (1912).

[2]) *E. Zunz*, Recherches sur l'azote titrable dans le contenu stomacal par la méthode de *Sörensen* au formol. Beitr. z. Pathol. u. Ther. d. Ernährungsst., Stoffwechsel- u. Verdauungskr. Bd. **2**. S. 372—412 (1911).

[3]) *M. Wezrumba*, Über eine prinzipiell neue (jodometrische) Methode zur Bestimmung der Säure des Magensaftes und ihre klinischen Vorteile. Intern. Beitr. z. Pathol. u. Ther. d. Ernährungsstör., Stoffw.- u. Verdauungskr. Bd. **3**. S. 53—85 (1911). — *H. Sahli*, Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden. 6. Aufl. Bd. **1**. S. 601 u. ff. Leipzig und Wien 1903.

rumba ein Verfahren ersonnen, bei welchem man das Produkt einer abgeschlossenen Reaktion mittelst einer durch Dissoziation kaum beeinflußten Methode bestimmt. Diese beruht auf der großen Empfindlichkeit gegen Säuren einer Lösung von 1 Molekül jodsauren Kaliums und 5 Molekülen Jodkaliums. Das aus dieser Mischung durch die Säuren ausgeschiedene Jod wird, indem man Stärke als Indikator anwendet, mit dezinormaler Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Violettfärbung titriert. Nach *Sahli* ergibt die jodometrische Azidimetrie eines Mageninhaltes wirklich ein Maß für die Säureazidität desselben.

Zu 10 cm^3 des Mageninhaltes fügt man je 1 cm^3 einer 48%igen Jodkaliumlösung und einer 8%igen Lösung jodsauren Kaliums. Durch das freiwerdende Jod färbt sich der Mageninhalt bei nicht zu geringem Säuregehalt sofort intensiv gelb bzw. braungelb. Man läßt die Mischung 5 Minuten stehen und setzt dann zur Flüssigkeit einige Tropfen einer nach der *Bersch*schen [1]) Vorschrift hergestellten Stärkelösung, worauf sich die Flüssigkeit intensiv dunkelblau färbt. Um diese Stärkelösung zu bereiten, werden 4 *g* Stärke, 20 *g* Zinkchlorid und 100 cm^3 Wasser unter Erreichung des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis das Stärkemehl nahezu vollständig gelöst ist, dann fügt man noch 2 *g* trockenes Jodzink hinzu, ergänzt die Flüssigkeit auf 1 *l* und filtriert sie. Nun läßt man vorsichtig aus einer Bürette, unter fortwährendem Umrühren, dezinormale Natriumthiosulfatlösung (enthaltend 24 *g* 830 $Na^2S^2O^3 + 5 H^2O$, entsprechend 12 *g* 685 Jod) zufließen. Die Farbe der Flüssigkeit bleibt zunächst unverändert. Sobald die blaue Farbe der Lösung bei weiterem Zusatze der dezinormalen Natriumthiosulfatlösung sich zu verändern anfängt, muß man äußerst vorsichtig mit dem tropfenweisen Natriumthiosulfatzusatze vorgehen, indem man nach dem Umrühren zuerst abwartet, bis die Farbe konstant bleibt, um erst dann mit dem tropfenweisen Natriumthiosulfatzusatze fortzufahren. Die blaue Farbe der Lösung geht zunächst in ein weniger intensives Blau über, indem die Flüssigkeit dabei durchsichtiger wird. Dann treten nacheinander eine dunkelviolette, eine heller violette, eine Rosafärbung. Schließlich wird die Flüssigkeit vollkommen farblos. Manchmal wird nach $^1/_2$ Minute oder selbst erst nach einigen Minuten die klare Flüssigkeit bläulich bis blau. In diesen Fällen wird vorsichtig dezinormale Natriumthiosulfatlösung bis zur dauernden Farblosigkeit zur Flüssigkeit gefügt. Die zur Wegschaffung des freien Jods angewandte Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Natriumthiosulfatlösung entspricht der im Mageninhalte vorhandenen wirksamen Salzsäure.

h) Quantitative Bestimmung der Azidität saurer Phosphate. Nach etwaiger Entfernung der organischen Säuren (Milchsäure, flüchtige Fettsäuren) durch Ausschütteln mit Äther wird die Gesamtazidität des unfiltrierten, gut umgeschüttelten Mageninhaltes in Aziditätsgraden festgestellt. Von dieser Zahl werden die der Gesamtsalzsäure entsprechenden

[1]) *Bersch*, Handbuch der Maßanalyse. Wien und Leipzig 1897.

Aziditätsgrade abgezogen. Auf diese Weise berechnet man in Aziditätsgraden die den sauren Phosphaten entsprechende Azidität.

v. Tabora[1]) wendet eine andere Methode an: 10 *cm*³ filtrierten Mageninhaltes werden in einen Kolben von 100 *cm*³ Inhalt gegossen, mit dezinormaler Natronlauge und Alizarin als Indikator neutralisiert, mit 40 *cm*³ Magnesiamischung (vgl. Bd. V, S. 813) versetzt und nun 4—5 Minuten kräftig geschüttelt. Nach 24stündlichem Stehen wird der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat auf einem kleinen aschefreien Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, im Platintiegel verbrannt, geglüht, gewogen. Durch Vervielfältigung des gefundenen Gewichtes der pyrophosphorsauren Magnesia ($Mg^2P^2O^7$) mit 0·63757 erhält man die Menge des Phosphorpentoxyds P^2O^5, welche auf KH^2PO^4 umgerechnet wird, um den Aziditätsgrad zu ermitteln.

i) Quantitative Bestimmung der gesamten organischen Säuren. Die Gesamtazidität des unfiltrierten, gut umgeschüttelten Mageninhaltes wird vor und nach Ausschütteln mit Äther in Aziditätsgraden ermittelt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen ergibt in Aziditätsgraden die den gesamten organischen Säuren entsprechende Azidität.

j) Quantitative Bestimmung der Milchsäure. Sie erfolgt nach dem *Boas*schen Verfahren.[2]) 10—20 *cm*³ filtrierten Mageninhaltes werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zum Sirup eingedampft. Ist freie Salzsäure im Mageninhalte vorhanden, so fügt man vor dem Eindampfen einen Überschuß von kohlensaurem Baryt hinzu. Man versetzt den Sirup mit einigen Tropfen Phosphorsäure, vertreibt die Kohlensäure durch Aufkochen, läßt erkalten und behandelt mit 100 *cm*³ alkoholfreien Äthers. Nach halbstündigem Digerieren wird die klare Ätherschicht abgegossen, der Äther verjagt, der Rückstand mit 45 *cm*³ Wasser aufgenommen, sorgfältig durchgeschüttelt und eventuell filtriert. Diese Flüssigkeit wird mit 5 *cm*³ Schwefelsäure und einer Messerspitze Braunstein in einen *Erlenmeyer*schen Kolben gebracht, welcher mittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens verschlossen wird. Durch die eine Bohrung führt eine gebogene Glasröhre zum Kühler. Durch die andere Bohrung tritt in den *Erlenmeyer*schen Kolben eine zweite, gleichfalls gebogene Glasröhre, welche an ihrem äußeren Ende mit einem kurzen Gummischlauche und einer Klemme versehen ist. Diese Glasröhre dient zur Austreibung durch einen Luftstrom des nach Beendigung der Destillation etwa noch im Kochkolben oder im Kühler befindlichen Aldehyds. Man erwärmt den die Flüssigkeit, die Schwefelsäure und den Braunstein enthaltenden *Erlenmeyer*schen Kolben und fügt das Destillat in einem hohen, gut verschließbaren *Erlenmeyer*schen Kolben auf. Die Destillation wird fortgesetzt, bis etwa die 4/5 der im ersten Kolben befindlichen Flüssigkeit in den zweiten *Erlenmeyer*schen Kolben über-

---

[1]) *v. Tabora*, Über die Phosphate des Mageninhaltes. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. 56. S. 369—379 (1905).

[2]) *I. Boas*, Eine neue Methode der qualitativen und quantitativen Milchsäurebestimmung im Magensafte. Deutsche med. Wochenschr. Bd. **19**. S. 940—943 (1893).

gegangen sind. Zum Destillate fügt man 40 *cm*³ einer alkalischen Jodlösung, welche durch Zusatz gleicher Volumina einer dezinormalen Jodlösung unter einer 56 *g* Kaliumhydroxyd per Liter Wasser enthaltenden Kalilauge bereitet wird. Nach kräftigem Schütteln läßt man den Kolben einige Minuten verschlossen stehen. Sodann versetzt man das Destillat mit 20 *cm*³ Salzsäure vom spez. Gew. 1018 und fügt einen Natriumbikarbonatüberschuß hinzu. Nun läßt man in die Flüssigkeit eine dezinormale Natriumarsenitlösung, welche genau auf die dezinormale Jodlösung eingestellt sein muß, tropfenweise bis zur Entfärbung einfließen, fügt dann etwas lösliche Stärkelösung hinzu und titriert bis zur dauernden Blaufärbung zurück. Zieht man von der dem Destillat zugefügten Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Jodlösung die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Natriumarsenitlösung ab, so erhält man die zur Jodoformbildung nötige Jodmenge und indirekt den Aldehyd- bzw. Milchsäuregehalt des Mageninhaltes. 1 *cm*³ dezinormaler Jodlösung entspricht 0 *g* 003388 Milchsäure, so daß man den Milchsäuregehalt des Mageninhaltes durch Vervielfältigung mittelst dieses Faktors der zur Jodoformbildung verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter dezinormaler Jodlösung erhält. Man kann auch den Milchsäuregehalt des Mageninhaltes in Aziditätsgraden berechnen.

Fig. 24.



Um eine annähernde Schätzung des Milchsäuregehaltes eines Mageninhaltes zu erzielen, verfährt man nach *H. Strauss* auf folgende Weise: Man benutzt einen nebenbei (Fig. 24) abgebildeten besonderen Schütteltrichter von 30 *cm*³ Inhalt, welcher mit 2 Marken versehen ist, von denen die eine einer Füllung von 5 *cm*³, die andere einer solchen von 25 *cm*³ entspricht. In diesen Scheidetrichter gießt man zuerst Mageninhalt bis zur Marke 5 und nachher Äther bis zur Marke 25. Nach tüchtigem Schütteln läßt man die Mischung sich wieder schichten. Dann läßt man die untere wässerige Schicht mittelst des unten befindlichen Hahnes ablaufen und ersetzt sie, indem man destilliertes Wasser bis zur Marke 25 in den Schütteltrichter gießt. Nun fügt man zur im Schütteltrichter enthaltenen Flüssigkeit 2 Tropfen einer 10%igen wässerigen Eisenchloridlösung und schüttelt die Gesamtflüssigkeit tüchtig. Nach Abschichten zeigt die untere wässerige Schicht eine ausgeprägte gelbgrüne Färbung, sobald mehr als 1‰ Milchsäure im Mageninhalte vorhanden ist.

k) Quantitative Bestimmung der Azidität der flüchtigen Fettsäuren. Der Unterschied zwischen der in Aziditätsgraden ausgedrückten Azidität der gesamten organischen Säuren und der in Aziditätsgraden berechneten Azidität der Milchsäure ergibt in Aziditätsgraden die Azidität der flüchtigen Fettsäuren, falls Milchsäure und flüchtige Fettsäuren zusammen im Mageninhalte vorhanden sind. Falls keine Milchsäure im Mageninhalte

besteht, so entspricht die Azidität der gesamten organischen Säuren der Azidität der flüchtigen Fettsäuren.

3. Prüfung auf enzymatische Eigenschaften. Der Mageninhalt enthält die Enzyme des Magensaftes sowie des mit diesem vermengten Speichels. Außerdem können manchmal in den Nährstoffen selbst (z. B. nach Fütterung mit rohem Getreide beim Pferde) enthaltene Fermente sich im Mageninhalte befinden. Schließlich wandern bisweilen vom Dünndarm stammende Enzyme in den Magen mit der Galle, dem Pankreas- und dem Darmsafte ein. Die Hauptrolle spielen aber fast stets die Fermente des Magensaftes und unter ihnen das Pepsin. Außer der Pepsinwirkung übt der Magensaft noch eine Labwirkung aus und wirkt auf emulgierte Fette.

a) **Pepsinbestimmung.** Bei der Pepsinwirkung muß man die Lösung geronnener Proteine und die Verdauung genuiner flüssiger Proteine als zwei besondere Prozesse betrachten, welche vielleicht keineswegs denselben Gesetzen unterworfen sind.[1]) Deshalb ist es eigentlich zur Beurteilung des Pepsingehaltes des Mageninhaltes oder besser seines peptischen Vermögens erforderlich, auf beide Eigenschaften zu fahnden.

Zur Prüfung der Fähigkeit des Magens geronnene Proteine aufzulösen, empfiehlt sich zurzeit, trotz ihren vielen Fehlerquellen[2]), die *Mett*sche Methode noch am meisten.

Die Herstellung der *Mett*schen Röhren erfordert eine große Sorgfalt wegen den Ungleichheiten in der Zusammensetzung und der Konsistenz des Eierklares verschiedener Hühnereier und wegen dem Einflusse der Temperatur und den verschiedenen anderen Umständen, bei welchen die Gerinnung des Eierklares vor sich geht. Zur Verhinderung dieser Nachteile hat man mehrere Verfahren zur Herstellung der *Mett*schen Röhren angegeben. Man rührt sorgfältig das Eierklar mehrerer Hühnereier zusammen und filtriert durch Gaze. Die so erzielte möglichst gleichmäßige Mischung wird in enge Glasröhren gesaugt, über deren inneren Durchmesser man sehr verschiedene Angaben gemacht hat. Meistens nimmt man dazu Röhren von 1—2 *mm* inneren Durchmessers. *Schorlemmer*, *Cobb* und *Koettlitz*[3]) geben jedoch den Vorzug Röhren von $2^1/_2$—$3^1/_2$ *mm* inneren Durchmesser, womit ich ihnen beipflichte.

---

[1]) *E. Abderhalden* und *E. Steinbeck*, Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Pepsins und der Salzsäure. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. **68**. S. 293—311 (1910). — *J. Christiansen*, Beiträge zum Mechanismus der Pepsinverdauung. Biochem. Zeitschr Bd. **47**. S. 226—249 (1912).

[2]) *A. Korn*, Über Methoden, Pepsin quantitativ zu bestimmen. Inaug.-Dissert. Tübingen 1902. — *P. Grützner*, Ein Beitrag zum Mechanismus der Magenverdauung. *Pflügers* Archiv. Bd. **106**. S. 463—522 (1905). — *E. Zunz*, Contribution à l'étude de l'activation du suc pancréatique par les sels. Bull. d. l. Soc. roy. d. Sc. méd. et nat. de Bruxelles T. **64**. p. 28—55 (1906). — *L. Blum* und *E. Fuld*, Über das Vorkommen eines Antipepsins im Magensaft. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. **58**. S. 505—517 (1906). — *T. Brailsford Robertson*, On some chemical properties of casein and their possible relation to the chemical behavior of other protein bodies with especial reference to hydrolysis of casein by trypsin. Journ. of biol. Chem. Vol. **2**. p. 317—383 (1906).

[3]) *R. Schorlemmer*, Untersuchungen über die Größe der eiweißverdauenden Kraft des Mageninhaltes Gesunder wie Magen- und Darmkranker unter kritisch-vergleichender

Mittelst einer geeigneten Anordnung saugt man langsam und gleichmäßig die filtrierte Eierklarmischung in 3—3½ *mm* breite, 40—50 *cm* lange Glasröhren, so daß kein Eierklar in den oberen Teil jeder Röhre (ungefähr 5 *cm*) dringt. Darauf wird dieses Ende der Glasröhre zugeschmolzen. Nach Erkalten der Glasröhre wird sie äußerst langsam umgedreht, damit das Eierklar allmählich in das zugeschmolzene Ende der Röhre fließen kann. Nun läßt man auf Watteunterlage die Glasröhren einige Stunden senkrecht stehen. Die Gasbläschen steigen allmählich. Manchmal muß man zur völligen Entfernung der sichtbaren Gasbläschen die *Mett*sche Röhre leicht beklopfen. Dann wird das früher unten, nun oben liegende Ende jeder Glasröhre zugeschmolzen. Die beiderseits hermetisch geschlossenen Röhren werden in einen mit auf 40° C ungefähr befindlichem Wasser gefüllten Dampfofen senkrecht gestellt. Die Temperatur des Dampfofens wird allmählich auf 85—90° C gebracht, worauf man das Wasser erkalten läßt. Die *Mett*schen Röhren werden dann entnommen und bleiben 2—3 Tage in senkrechter Stellung. Nach dieser Zeitdauer kann man sie in wagrechter Lage aufbewahren. Beide Enden jeder Röhre werden in geschmolzenes Paraffin eingetaucht, welches man an der Luft fest werden läßt. Diese Vorsichtsmaßregel wird deshalb genommen, weil sich manchmal kleine Spalten in den zugeschmolzenen Glasenden im Dampfofen bilden. Auf diese Weise erhält man gewöhnlich *Mett*sche Röhren, welche keine sichtbaren Gasbläschen zeigen, außer in dem im Dampfofen oben gelegenen Ende.[1]

Christiansen[2] hat neuerdings ein ganz anderes Verfahren angegeben, welches eine Standardierung der *Mett*schen Röhren mittelst verschiedener Temperatureinwirkung während des Gerinnungsprozesses erlaubt. Man füllt einen großen Fischkessel mit doppeltem Boden mit ca. 10 *l* Wasser, verschließt ihn mit einem Deckel und erhitzt das Wasser zum Kochen. Sobald dies beginnt, nimmt man den Kessel vom Feuer ab, entfernt den Deckel und rührt das Wasser gut um. Der spontane Temperaturabfall wird jetzt mittelst eines in Zehntelgraden geteilten Thermometers verfolgt. Ist die Temperatur bis auf auf 85° C gesunken, so werden die mit Eierklar gefüllten Kapillarröhren auf einmal hineingelegt. Da die Gerinnung augenblicklich eintritt, ist eine vorherige Verschließung der Röhren überflüssig. Die Röhren bleiben im Wasser bis zur Abkühlung derselben und werden dann an beiden Enden mit Lack verschlossen.

Benutzung der *Hammerschlag* und *Mett*schen Methoden. Archiv f. Verdauungskrankh. Bd. 8. S. 299—330 und 447—505 (1902); Berliner klin. Wochenschr. Bd. **39**. S. 1193—1200 (1902). — *S. W. Cobb*, Contribution to our knowledge of the action of pepsin, with special reference to its quantitative estimation. Amer. Journ. of Physiol. Vol. **13**. p. 448—463 (1905). — *H. Koettlitz*, Notes sur le dosage de la pepsine. Bull. d. l. Soc. roy. d. Sc. méd. et nat. de Bruxelles. T. **63**. p. 229—254 (1905); T. **64**. p. 266—273 (1906).

[1] *E. Zunz*, Nouvelles recherches sur les propriétés antiprotéolytiques du sérum sanguin. Mém. de l'Acad. roy. de méd. de Belgique. T. **20**. fasc. 5 (1909).

[2] *J. Christiansen*, Einige Bemerkungen über die *Mett*sche Methode nebst Versuchen über das Aziditätsoptimum der Pepsinwirkung. Biochem. Zeitschr. Bd. **46**. S. 257—287 (1912).

Um untereinander vergleichbare Ergebnisse mit den *Mett*schen Röhren zu erzielen, muß man sie nach der *Christiansen*schen Vorschrift standardisieren. Zu diesem Zwecke peitscht und filtriert man das Eierklar und saugt etwas von diesem in 11 Röhren von 0·8—1 *mm* inneren Durchmessers und ca. 40 *cm* Höhe ein. Das übrige Eierklar wird bis zum nächsten Tage im Eischrank aufbewahrt. Nun wird das Wasserbad mit einer bestimmten Wassermenge gefüllt, zum Kochen erwärmt, umgerührt und zur spontanen Abkühlung stehen gelassen. Sobald die Temperatur 90° erreicht, wird das erste Rohr eingetaucht, bei 89° das zweite und so weiter fort, bis alle 11 Röhren auf dem Boden des Wasserbades in bestimmter Ordnung hingelegt worden sind, so daß man sie nicht verwechseln kann. Nach der Abkühlung werden alle 8 Röhren in derselben Ordnung herausgenommen. Von jeder werden drei ca. 2 *cm* lange Stückchen abgeschnitten und in je 11 Fläschchen, auf denen die betreffenden Temperaturen von 90°, 89° usw. bis 80° vermerkt sind, gebracht. In einer 12. Flasche befinden sich die Standardröhrchen. Alle 12 Flaschen werden vorher mit 10 cm^3 einer pepsin- und salzsäurehaltigen Lösung versehen, dessen Stärke so gewählt wird, daß nach 24stündigem Verbleiben der Standardröhrchen in den Thermostaten 10—15 *mm* jeder Eiweißsäule gelöst wird. Nach Verlauf dieser Versuchszeit ermittelt man die Durchschnittszahl der aufgelösten Eiweißsäule in den 3 Röhrchen jeder Flasche. Auf diese Weise stellt man fest, bei welcher Temperatur man die sich den Standardröhrchen am meisten annähernden Röhren erhält. Der Unterschied zwischen den aufgelösten Eiweißsäulen darf nicht mehr als 0·3 *mm* zwischen diesen Röhren und den Standardröhrchen betragen. Die Standardierung gelingt nicht immer gleich, so daß man manchmal eine zweite oder selbst eine dritte Prüfung vor der eigentlichen Bereitung der *Mett*schen Röhren anstellen muß. Nach gelungener Standardierung wird das im Eisschrank aufbewahrte Eierklar in einer genügenden Anzahl Röhren gesaugt, welche man im Wasserbade bei einer ca. $^1/_2$° C höheren Temperatur als die ermittelte eintaucht. Man wählt eine höhere Temperatur als die festgestellte, weil beim Eintauchen einer großen Menge von Röhren die Temperatur des Wasserbades etwas herabgesetzt wird.

Nierenstein und *Schiff*[1]) haben gezeigt, daß im Mageninhalte die Pepsinwirkung hemmende Stoffe (Natriumchlorid, Zucker, Schleim) vorhanden sind. Nach *Blum* und *Fuld*[2]) enthält der Magensaft außerdem ein Antipepsin. Um den Einfluß der Hemmungsstoffe aufzuheben, empfehlen *Nierenstein* und *Schiff* den Mageninhalt mit 15 Volumina dezinormaler Salzsäure zu verdünnen. Nach *Kaiserling*[3]) wird jedoch dadurch die Einwirkung

[1]) *E. Nierenstein* und *M. Schiff*, Über die Pepsinbestimmung nach *Mett* und die Notwendigkeit ihrer Modifikation für klinische Zwecke. Archiv f. Verdauungskrankh. Bd. 8. S. 559—604 (1903); Berliner klin. Wochenschr. Bd. **40**. S. 268—271 (1903).

[2]) *L. Blum* und *E. Fuld*, Über das Vorkommen eines Antipepsins im Magensaft. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. **58**. S. 505—517 (1906).

[3]) *Kaiserling*, Die klinische Pepsinbestimmung nach *Mett*. Berliner klin. Wochenschrift. Bd. **40**. S. 1007—1008 (1903).

der Hemmungsstoffe keineswegs stets völlig verhindert. Andererseits wird durch diese Verdünnung die Wirkung geringer Pepsinmengen auf die geronnene Proteinsäule bisweilen in solchem Grade vermindert, daß man das vorhandene Pepsin mittelst des *Mettschen* Verfahrens *Grützner* zufolge dann nicht nachweisen kann.

Christiansen verdünnt den Mageninhalt im Verhältnisse 1 : 16 mittelst einer Salzsäure mit 30 als *Günzburg*-Zahl, d. h. von welcher 10 *cm*³ nach Zusatz von genau 3 *cm*³ dezinormaler Natronlauge keine *Günzburg*sche Reaktion auf freie Salzsäure mehr geben. 3 *Mett*sche Röhren von je 1 *cm* Länge werden wagrecht auf dem flachen Boden einer gut verschlossenen Flasche mit weitem Halse gelegt, welche ungefähr 10 *cm*³ Mageninhalt enthält.

Bei dieser Versuchsanordnung nimmt aber der Grad der Proteolyse allmählich ab wegen der Anhäufung am Boden des Gefäßes und besonders in den Kapillarglasröhren der Spaltungsprodukte der Proteine, welche sich mit einem Teile der freien Salzsäure verbinden. Zur Erzielung der besten Ergebnisse mit den *Mett*schen Röhren gießt man in einem Reagenzrohr 10—15 *cm*³ im Verhältnisse 1 : 16 mittelst Salzsäure mit 30 als *Günzburg*-Zahl verdünnten Mageninhaltes und darüber eine Toluolschicht. Nun bindet man 3 oder 4 *Mett*sche Röhrchen von ca. 2 *cm* Länge zusammen und bringt sie in das Reagenzrohr auf solche Weise, daß ihre oberen Enden sich in der Toluelschicht befinden und nur ihre unteren Enden der Einwirkung des Mageninhaltes unterworfen sind. Man wählt eine passende Breite der Reagenzröhre, damit die unteren Enden der *Mett*schen Röhren stets gleich hoch (7·5 *cm* ungefähr) über dem Boden der gut verschlossenen Reagenzröhren liegen. Die Verdauungsprodukte der aufgelösten Proteine diffundieren dann leicht aus den *Mett*schen Röhren.[1]

Nach 24stündigem Verbleiben in einem auf einer zwischen 37 und 40° genau eingestellten Temperatur befindlichen Thermostaten ermittelt man die aufgelöste Eiweißlänge jedes Röhrchens (bei der *Christiansen*schen Versuchsanordnung natürlich beiderseits) mittelst der Lupe und einem in $^1/_{10}$ *mm* eingeteilten Noniusmillimetermaßstab. Da das *Mett*sche Verfahren nur relative Werte ergibt, betrachtet man als Ausdruck des Proteolysegrades des geprüften Mageninhaltes die Durchschnittszahl der Ablesungen der darin befindlichen 3 oder 4 *Mett*schen Röhren.

Bei dem *Mett*schen Verfahren kann man vom unfiltrierten Magensaft ausgehen; dies ist nicht mehr der Fall für die Verfahren zur Feststellung der Verdauung genuiner flüssiger Proteine.

Unter diesen eignet sich besonders die Edestinmethode nach *Fuld* und *Levison*[2]) zur Erkennung des Vermögens des Mageninhaltes, genuine

[1]) *E. Zunz*, Recherches sur l'activation du suc pancréatique par les sels. 3ᵉ Communication. Ann. de la Soc. roy. des Sc. méd. et nat. de Bruxelles. T. **16**. fasc. 1 (1907).

[2]) *E. Fuld* und *L. A. Levison*, Die Pepsinbestimmung mittelst der Edestinprobe. Biochem. Zeitschr. Bd. **6**. S. 473—501 (1907). — *W. Wolff* und *Z. v. Tomaszewski*, Über Pepsin und Pepsinbestimmung mittelst der Edestinprobe. Berliner klin. Wochenschr. Bd. **45**. S. 1051—1056 (1908).

flüssige Proteine zu verdauen (vgl. d. Handb. Bd. III. S. 18). Die äußerst empfindliche Ricinprobe nach *M. Jacoby*[1]) (vgl. d. Handb. Bd. III. S. 18) ist leider weniger empfehlenswert, weil bei dem *Jacoby-Solms*schen Verfahren[2]) keineswegs das eigentliche Ricin durch die Säurepepsinwirkung geklärt wird. sondern nur das durch die Salzsäureeinwirkung aus dem in den Ricinpräparaten in verschiedener Menge enthaltene Ricinoglobulin entstandene Rican.[3]) Obgleich das beim *Gross*schen[4]) Verfahren benutzte Kasein nach *Hammarsten* ungefähr stets die gleiche Zusammensetzung besitzt, so ist es doch vorzuziehen, von einem kristallinischen Körper wie Edestin auszugehen.

Bei dem Edestin-, dem Ricin- oder dem *Gross*schen Kaseinverfahren muß man auf jede Berechnung des erzielten Ergebnisses in sogenannten Pepsineinheiten verzichten, denn diese Rechnung beruht keineswegs auf einer festen Grundlage und sagt eigentlich nicht mehr über das peptische Vermögen des untersuchten Mageninhaltes als der tatsächliche Befund.

Die *Jacoby*sche Ricinprobe wurde schon eingehend besprochen (d. Handb., Bd. III, S. 18).

Bei dem *Gross*schen Verfahren wird 1 *g* Caseinum purissimum *Grübler* (nach *Hammarsten*) in einer Mischung von 1 *l* destillierten Wassers mit 16 cm^3 einer 25%igen Salzsäure mit 1·124 als spezifisches Gewicht auf dem Wasserbade gelöst. Man gießt je 10 cm^3 auf 39—40° vorgewärmter Flüssigkeit in eine Reihe von Reagenzgläsern, zu welchen man steigende Mengen des untersuchten Mageninhaltes fügt. Nach $^1/_4$stündigem Verbleiben im Thermostaten bei 39—40° setzt man einige Tropfen einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Natron zu jedem Reagenzrohre und ermittelt, bei welcher Verdünnung kein unlösliches Kasein mehr ausfällbar ist. Das Kasein ist nämlich durch essigsaures Natron fällbar, die Kaseosen aber nicht.

Fuld und *Levison* benutzten eine 1‰ige Edestinlösung, welche durch allmählichen Zusatz einer $^1/_{300}$ Normalsalzsäure (30 cm^3 dezinormaler Salzsäure mit 70 cm^3 destillierten Wassers) zum Edestin, Erhitzung zum Sieden und Filtration erzielt wird. Man kann diese Lösung einige Tage im Eisschranke aufbewahren. Je nach seinem Aziditätsgrad wird der Mageninhalt auf das 10- bis 20fache verdünnt. Man bereitet eine Reihe Reagenzgläser mit verschiedenen Mengen des verdünnten Mageninhaltes (0·1, 0·16, 0·25, 0·4, 0·64, 1·0 cm^3 z. B.) und fügt rasch 2 cm^3 der Edestinlösung hinzu. Außerdem stellt man eine Kontrollröhre mit nur 2 cm^3 Edestinlösung dar. Das durch die Salzsäureeinwirkung aus dem Edestin

---

[1]) *M. Jacoby*, Über die Beziehungen der Verdauungswirkung und der Labwirkung. Biochem. Zeitschr. Bd. 1. S. 53—74 (1906).

[2]) *E. Solms*, Über eine neue Methode der quantitativen Pepsinbestimmung und ihre klinische Verwendung. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. 64. S. 159—169 (1907).

[3]) *E. Henrotin*, Quelques considérations sur le dosage de la pepsine. Ann. d. l. Soc. roy. d. Sc. méd. et nat. de Bruxelles. T. 8. fasc. 2 (1909).

[4]) *O. Gross*, Die Wirksamkeit des Pepsins und eine einfache Methode ihrer Bestimmung. Berliner klin. Wochenschr. Bd. 45. S. 643—646 (1908).

entstandene Edestan wird durch NaCl- oder Ammoniakzusatz gefällt, die Verdauungsprodukte des Edestans hingegen nicht. Nach *Indemans*[1]) erzeugt Kochsalz im Magensafte sogar bei 20maliger Verdünnung noch eine der Edestintrübung zum Verwechseln ähnliche Schichtung. Man läßt die verschiedenen Flüssigkeiten $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen und überschichtet sie dann mit Ammoniak, um die erste Röhre zu ermitteln, bei welcher keine Trübung mehr entsteht.

Vielleicht könnte man genauere Ergebnisse über das peptische Vermögen des Mageninhaltes erzielen durch Untersuchung nach einer bestimmten Zeit einer Mischung saurer Edestinlösung und Mageninhaltes mittelst des durch *Kober*[2]) neuerdings empfohlenen nephelometrischen Verfahrens. Bis jetzt bestehen aber keine bestimmten Angaben über die Anwendung des nephelometrischen Verfahrens auf die Prüfung des peptischen Vermögens des Mageninhaltes.

b) Labbestimmung. Zur Feststellung der Labwirkung des Mageninhaltes kann man sich der Milch und $CaCl^2$ bedienen nach dem in diesem Handb., Bd. III, S. 19, beschriebenen Verfahren.

Wegen der keineswegs stets gleichen Labfähigkeit der Milch haben *Blum* und *Fuld*[3]) eine Methode ersonnen, bei welcher man von künstlicher Milch nach *Fuld* ausgeht. 10 *g* Magermilch-Pulver[4]) werden mit 100 *cm*³ auf 50° C befindlichen destillierten Wassers verrührt, wobei sich das Milchpulver fast völlig auflöst. Man kann den später auftretenden Bodensatz vernachlässigen. Zu 100 *cm*³ dieser Milchlösung fügt man nun 0·5 *cm*³ einer 20%igen $CaCl^2$-Lösung. Man muß die so hergestellte künstliche Milch sofort nach ihrer Bereitung benutzen. Unter strengster Innehaltung der Herstellungsbedingungen besitzt das künstliche Milchpulver nach *Fuld* stets die gleiche Labfähigkeit. Man bereitet eine Reihe Reagenzgläser mit 10 *cm*³ der Milchmischung und 0·5 *cm*³ des entweder unverdünnten oder im Verhältnisse 1 : 10 bis 1 : 1000 verdünnten Mageninhaltes sowie eine Kontrollröhre, welche 10 *cm*³ der Milchmischung und 1·5 *cm*³ vorher zum Sieden erwärmten unverdünnten Mageninhaltes enthält. Diese verschiedenen Reagenzröhren bleiben 2 Stunden in einem auf 17·5° C befindlichen Thermostaten und werden dann während 5 Minuten in einen auf 38° C befindlichen Thermostaten gebracht. Die niedrigste Verdünnung

[1]) *I. W. M. Indemans*, De onderzoek der maagfunctie met behulp van bicarbonas natricus en edestine. Nederl. Tijdschr. voor Geneesk. 1. Deel. B. 175—190 (1911).

[2]) *P. A. Kober*, Nephelometry in the study of proteases and nucleases. Journ. of biol. Chem. Vol. 13. p. 485—498 (1913).

[3]) *L. Blum* und *E. Fuld*, Über eine neue Methode der Labbestimmung und über das Verhalten des menschlichen Magenlabs unter normalen und pathologischen Zuständen. Berliner klin. Wochenschr. Bd. 42. Festnummer für *C. A. Ewald*, S. 107—113 (1905). — Die Bestimmung des Fermentgehaltes im menschlichen Mageninhalt. Biochem. Zeitschrift. Bd. 4. S. 62—64 (1907).

[4]) Da das Ekenbergmilchpulver nicht mehr zu beziehen ist, benutzt jetzt Herr *Dr. E. Fuld* das Magermilch-Pulver von *Gabler-Saliter* (aus Obergünsberg im Allgäu). — *I. Wohlgemuth*, Grundriß der Fermentmethoden, Berlin 1913, S. 164.

des Mageninhaltes, bei welcher eine Gerinnung noch eintritt, gilt als Maß seines labischen Vermögens.

Koettlitz[1]) hat ein anderes Verfahren angegeben, bei welchem das Labvermögen des Mageninhaltes durch die Höhe des gebildeten Gerinnsels geschätzt wird. Man fügt 3 *g* reines, nach *Hammarsten* bereitetes *Grübler*sches Kasein und 20 *g* NaCl zu 100 *cm*³ gesättigtem, filtriertem, 1·176 *g* prom. CaO im Durchschnitt enthaltenden Kalkwasser, schüttelt die Mischung mehrmals während 10 Minuten und läßt sie nachher während 24 Stunden stehen; nach dieser Zeit ist das Kasein vollständig aufgelöst. Zu dieser Lösung setzt man 0·6 *cm*³ reiner Phosphorsäure von 1·698 als spezifisches Gewicht sowie 2 Tropfen Toluol und schüttelt tüchtig, um den entstandenen Niederschlag wieder aufzulösen. Man filtriert und erhält auf diese Weise eine leicht saure, durchsichtige, etwas opaleszente, gebrauchsfähige Flüssigkeit, welche sich in der Kälte während 14 Tagen mindestens ohne nennenswerten Wertverlust aufbewahren läßt, selbst bei täglichem Öffnen des Kolbens. Diese Flüssigkeit verträgt die Zimmertemperatur. Sie trübt sich nicht im Thermostaten bei 39—40° C, selbst bei Anwesenheit 9‰iger NaCl-Lösung oder verdünnter Säuren. Dieses Reagens besitzt gegenüber der sonst bei der Labbestimmung benutzten Milch oder Milchpräparaten folgende Vorteile: Leichte Bereitung, gute Beständigkeit, stets gleiche Zusammensetzung, Durchsichtigkeit. Zur Feststellung des Labvermögens werden 2½ *cm*³ dieses Reagens und 2½ *cm*³ des zu prüfenden Mageninhaltes in ein Reagenzrohr von 8 *mm* inneren Durchmessers gegossen, welches bis zum Gesamtvolumen von 5 *cm*³ in $^1/_{10}$ *cm*³ eingeteilt ist. Nach 24stündigem Verbleiben in einem auf 39—40° C eingestellten Thermostaten wird das Reagenzrohr 4—5mal geschüttelt, um das gebildete Gerinnsel zu dissoziieren und darauf wieder während 24 Stunden in den Thermostaten gebracht. Dann liest man auf der äußeren Graduierung des Reagenzrohres die Höhe des Niederschlages in Kubikzentimetern und deren Bruchteilen ab, welche als Maß des Labvermögens des untersuchten Mageninhaltes zu betrachten ist.

Die verschiedenen beschriebenen Verfahren messen eigentlich nur das relative peptische und das relative labische Vermögen des Mageninhaltes, ohne sich mit der noch keineswegs völlig gelösten Frage des Bestehens im Magensafte entweder von zwei besonderen Enzymen (Pepsin und Labferment) oder eines einzigen Fermentes mit einer peptischen und einer labischen Wirkung zu beschäftigen.

c) Lipasebestimmung. Zur Feststellung des von der Magenlipase herrührenden Spaltungsvermögens des Mageninhaltes auf emulgierte Fette benutzt man das *Volhard-Stade*sche Verfahren (vgl. dieses Handb., Bd. III, S. 223).

d) Nachweis von aus den dem Magensafte beigemengten Sekreten oder aus den Nährstoffen selbst herrührenden Enzymen. Der Nach-

---

[1]) *H. Koettlitz*, Sur une nouvelle méthode de dosage du ferment lab. Arch. int. de Physiol. T. 5. p. 140—147 (1907).

weis der auf Fette, Kohlehydrate, Proteine oder deren Spaltungsprodukte einwirkenden Enzyme, welche im Mageninhalte vorhanden sind und welche vom Speichel, vom Pankreassafte, vom Darmsafte, von der Galle, vom Magenkrebs oder anderen Geschwülsten, von den Nährstoffen selbst herrühren, geschieht nach den für diese verschiedenen Fermente beschriebenen besonderen Verfahren (vgl. dieses Handb., Bd. III, S. 16—41; Bd. V, S. 575 bis 583).

4. **Verdauungsgrad der Proteine, der Kohlehydrate und der Fette. a) Prüfung des Grades der Proteinverdauung.** Um den Grad der Proteinverdauung zu prüfen, bestimmt man entweder die Stickstoffverteilung zwischen unveränderten (geronnenen oder genuinen) Proteinen, Azidalbumin, Proteosen und den anderen Spaltungsprodukten der Proteine nach dem im Bd. III, S. 230—237 und Bd. VI, S. 501—508 dieses Handb. beschriebenen Verfahren oder den Grad der proteolytischen Spaltung mittelst der *Sörensen*schen Formoltitrierung (vgl. dieses Handb., Bd. VI, S. 493—498) oder des *van Slyke*schen Verfahrens (vgl. dieses Handb., Bd. VI, S. 498—500).

b) Prüfung des Grades der Kohlehydratverdauung. Man kann sich dazu der allgemeinen Verfahren zur Isolierung der Abbauprodukte der Verdauung der Kohlehydrate (vgl. dieses Handb., Bd. III, S. 216—219) bedienen oder die *Lugol*sche Jodjodkaliumlösung in der durch *Wohlgemuth* beschriebenen Weise anwenden (vgl. dieses Handb., Bd. VI, S. 231—238).

c) Prüfung des Grades der Fettspaltung. Man kann ihn entweder mittelst des schon erwähnten *Volhard-Stade*schen Verfahrens (vgl. dieses Handb., Bd. III, S. 223) oder der *Traube*schen stalagmometrischen Methode ermitteln (vgl. dieses Handb., Bd. VI, S. 492.[1])

5. **Schätzung des Schleimgehaltes.** Um den Schleimgehalt des Mageninhaltes annähernd zu schätzen, empfiehlt *Schütz* folgendes Verfahren: Nach Entfernung des oben schwimmenden (fremden) Schleimes läßt man den Mageninhalt in einem konischen Gefäße einige Minuten absetzen, gießt die oben befindliche Flüssigkeit ab und prüft nun den Brei auf seinen Schleimgehalt mittelst des nebenbei (Fig. 25) abgebildeten Schleimfängers. Dieser besteht aus einem etwa 2 *mm* starken Metalldrahte, dessen unteres Ende halbkreisförmig ist. An der Innenseite des Metalldrahtes ist dieser mit Rauhigkeiten versehen, welche den Zweck haben, die Schleimteilchen am Abgleiten zu verhindern. Durch Eintauchen dieses unteren Endes in den Speisebrei gelingt es, den in Chymus enthaltenen Schleim emporzuheben. Bei reichlichem Schleimgehalte läßt sich der Chymus in großen Konvoluten emporheben, während hingegen bei geringem Schleimgehalte nur

Fig. 25.



[1] *H. Davidsohn*, Untersuchungen über das fettspaltende Ferment des Magensaftes nebst Angaben zur quantitativen Bestimmung desselben. Berliner klin. Wochenschrift. Bd. 49, S. 1132—1134 (1912).

spärliche Flöckchen oder Chymusteile am rauhen Ende des Schleimfängers haften bleiben.

Die zur Charakterisierung des Schleimes angewandten Reaktionen wurden schon im Bd. III, S. 232 und im Bd. V, S. 339—341 dieses Handbuches beschrieben.

6. Nachweis der Anwesenheit nur ausnahmsweise im Mageninhalte vorhandener Stoffe oder Sekrete. a) Blut. Die sicherste Probe zum Blutnachweise im Mageninhalte ist die kristallographische Jodhämatinprobe nach *Strzyzowski.*[1]) Auf einen Objektträger werden die schwärzlichsten Teile des Mageninhaltes gebracht und mittelst eines Mikrogasbrenners vorsichtig getrocknet. Dann wird ein Deckglas über diese getrockneten schwärzlichen Teile des Mageninhaltes gelegt. Am Rande des Deckglases bringt man 2 Tropfen der frisch bereiteten *Strzyzowski*schen Lösung, welche aus 1 cm^3 absoluten Alkohols, 1 cm^3 destillierten Wassers, 1 cm^3 Eisessig und 3 Tropfen Jodwasserstoffsäure von 1 : 500 als spezifisches Gewicht besteht. Diese Flüssigkeit dringt durch Kapillarität zwischen Deckglas und Objektträger. Nun erwärmt man 10—20 Sekunden zum Sieden, indem man die verdampfte Flüssigkeit durch neue ersetzt. Nach dem Erkalten beobachtet man unter dem Mikroskop kleine schwarze prismatische Kristalle von Jodhämatin oder Jodhämin (vgl. nebenstehende Fig. 26).

Fig. 26.



2. Nach *Geers*[2]) erhitzt man zum Sieden den Mageninhalt mit 10%iger Kalilauge und fügt zur vom Bodensatze getrennten Flüssigkeit 1 Tropfen Pyridin sowie 3 Tropfen Schwefelammon. Im oberen Teile dieser Lösung sind dann die Hämochromogenstreifen deutlich bei der spektroskopischen Untersuchung sichtbar.

3. 10 cm^3 oder mehr Mageninhalt werden mit 3 cm^3 oder einer entsprechend größeren Menge von Eisessig versetzt. Der Mageninhalt wird mehrmals mit alkoholhaltigem Äther in einem Scheidetrichter geschüttelt. Der Ätherextrakt wird vorsichtig durch Abdampfen vom Äther befreit und in destilliertem Wasser gelöst.

[1]) *C. Strzyzowski,* Über ein neues Reagens und dessen Empfindlichkeit für den kristallographischen Blutnachweis. Therap. Monatsh. Bd. 6. S. 459—462 (1902).

[2]) *J. Geers,* Een methode voor de praktyk om spectroscopisch te zoeken naar bloed in maag- en darminhoud. Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1911. 2. Deel. B. 1865 bis 1869.

Die wässerige Lösung des Ätherextraktes wird mittelst der *Weber*schen Guajakprobe, der Aloinprobe und der *Adler*schen Benzidinprobe untersucht.

α) *Weber*sche Guajakprobe. Man vermischt gleiche Teile einer frisch bereiteten alkoholischen Guajakharztinktur und von alten ozonhaltigen Terpentinöls. Diese Mischung wird vorsichtig in die wässerige Lösung des Ätherextraktes unterschichtet. Es entsteht allmählich ein blauer Berührungsring bei Blutanwesenheit.

β) Aloinprobe. Zur wässerigen Lösung des Ätherextraktes fügt man zuerst 20—30 Tropfen alter ozonhaltiger Terpentinessenz und dann 10 bis 15 Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von 30 *cg* Aloin in 10 *cm*³ 60—70%igen Alkohols. Nach 3—5 Minuten erscheint eine ausgeprägte rote Färbung bei Blutanwesenheit.

γ) Benzidinprobe nach *O.* und *R. Adler*. Die nötigenfalls mittelst Essigsäure angesäuerte wässerige Lösung des Ätherextraktes wird mit 2 *cm*³ einer frisch bereiteten konzentrierten alkoholischen Benzidinlösung und 2 *cm*³ der 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Bei Blutanwesenheit entsteht allmählich eine grüne Färbung. Man kann auch 10 Tropfen einer Benzidinlösung mit 20 Tropfen der Wasserstoffsuperoxydlösung vermischen und diese Mischung vorsichtig in die wässerige Lösung des Ätherextraktes unterschichten, wodurch ein breiter olivengrüner Berührungsring entsteht.

b) Galle. Der chemische Nachweis der Galle erfolgt im Mageninhalte wie im Harne (vgl. dieses Handb., Bd. III, S. 850—853).

c) Pankreas- und Darmsaft. Der getrennte Nachweis von Pankreas- und von Darmsaft im Mageninhalte ist ziemlich schwierig. Am leichtesten gelingt noch der Nachweis des Trypsins. Dazu wird der Mageninhalt sofort nach der Ausheberung mit Soda leicht alkalisch gemacht, um den zerstörenden Einfluß des Pepsins auf das Trypsin zu verhindern. Man benutzt die Kaseinmethode (vgl. dieses Handb., Bd. III, S. 19) oder die Abspaltung von Tyrosin aus Seidenpepton oder aus Glyzyl-l-Tyrosin nach *Abderhalden* (vgl. dieses Handb., Bd. III, S. 20—21) oder die durch *Waldschmidt* veränderte *Grützner*sche Spritblaufibrinmethode.[1] Keines dieser Verfahren erlaubt jedoch zwischen der Wirkung der Tryptase, der Pankreasereptase oder der Darmereptase eine sichere Unterscheidung zu machen.

Um Pankreassaft beim Menschen im Mageninhalte in ziemlich erheblicher Menge zu erhalten, wird der Versuchsperson in den leeren Magen bei alkalischer Reaktion ungefähr 100 *cm*³ Olivenöl oder besser 100 *cm*³ einer 2%igen Lösung von Oleinsäure in Olivenöl mittelst der Schlundsonde verabreicht. Beim Vorhandensein einer gewissen Säuremenge im Magen trotz des nüchternen Zustandes, muß man vorher den Magen mit Sodalösung ausspülen oder gebrannte Magnesia in dieses Organ einführen.

[1] *W. Waldschmidt*, Über die verschiedenen Methoden, Pepsin und Trypsin quantitativ zu bestimmen, nebst Beschreibung einer einfachen derartigen Methode. *Pflügers* Archiv. Bd. **143**. S. 189—229 (1911).

um die vorhandene Säure zu neutralisieren. Die Versuchsperson muß am vorhergehenden Tage keine Speisen genießen, welche eine stärkere Absonderung von Magensaft, Pankreassaft oder Galle hervorrufen (fette, saure und überhaupt schwer verdauliche Speisen). Nach der Einnahme des „Ölprobefrühstücks" bleibt die Versuchsperson ruhig liegen oder sitzen. Die Ausheberung des Mageninhaltes erfolgt ungefähr 2 Stunden seit der Einführung des sauren Öles. Der ausgeheberte Mageninhalt wird in einen Standzylinder gegossen. Bald teilt sich die Flüssigkeit in zwei scharf gesonderte Schichten, die obere ölige und die untere wässerige. In dieser letzteren befinden sich die Pankreasfermente. Manchmal muß man das „Ölprobefrühstück" mehrmals wiederholen, ehe man bei der Ausheberung Pankreassaft im Mageninhalte findet.[1])

d) Urobilin. Bei Urobilinanwesenheit zeigt der Mageninhalt oft eine Rosafärbung.

Um das Urobilin nachzuweisen, wird der Mageninhalt mehrmals mit absolutem Alkohol im Scheidetrichter geschüttelt. Falls keine freie Salzsäure vorhanden ist, so versetzt man vorher den Mageninhalt mit etwas Salzsäure. Der saure alkoholische Extrakt wird auf ein geringes Volumen durch vorsichtige Abdampfung auf dem Wasserbade gebracht. Bei weder zu geringem noch zu erheblichem Gehalte an Urobilin, wozu man manchmal den alkoholischen Extrakt mit Alkohol verdünnen muß, sieht man bei der spektroskopischen Untersuchung den charakteristischen Absorptionsstreifen auf der Grenze von Grün und Blau.

Der saure alkoholische Extrakt wird dann mit Ammoniak neutralisiert und mit $^1/_{10}$ Vol. einer $1^0/_0$igen Aufschwemmung von Zinkchlorid in alkoholischem Ammoniak versetzt. Falls eine Trübung entsteht, wird filtriert. Das Filtrat zeigt bei passender Schichtdicke (die eventuelle Verdünnung erfolgt mit Alkohol) den Absorptionsstreifen der Urobilinzinkverbindung auf der Grenze von Grün und Blau zwischen b und F. Bei genügendem Gehalte von Urobilin zeigt die Flüssigkeit die charakteristisch grüne Fluoreszenz.

Im allgemeinen werden sowohl die Fluoreszenz als der spektroskopische Absorptionsstreifen viel ausgeprägter, wenn man den alkoholischen Extrakt vor dem Zusatz des zinkhaltigen Reagens mit einem oder mehreren Tropfen einer hellbraunen Jodiokaliumlösung vermischt, wodurch das Urobilinogen in Urobilin verwandelt wird.[2])

Das *Florence*sche Reagens, welches aus 50 *g* Pyridin, 50 *g* Chloroform, 50 *g* Alkohol und 7·5 *g* Zinkazetat besteht, erlaubt ziemlich leicht Urobilin, Urobilinogen, Biliverdin (Galle) oder Blutfarbstoff im alkoholischen Mageninhaltsextrakte nachzuweisen. Man fügt das doppelte Volumen des *Florence*schen Reagens zum Alkoholextrakte, schüttelt, ohne Emulsion zu

[1]) *W. Boldyreff*, Über die Gewinnung des Pankreassaftes bei Menschen zu diagnostischen Zwecken. *Pflüger*s Archiv. Bd. **140**. S. 436—462 (1911).

[2]) *B. De Nabias*, Recherche rapide de l'urobiline dans les selles. Compt. rend. de la Soc. de Biolog. T. **61**. p. 642—644 (1906).

bewirken, und läßt nachher stehen. Nach einiger Zeit bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, wovon die untere sogleich eine grüne Fluoreszenz bei Urobilinanwesenheit zeigt, eine allmählich erscheinende Fluoreszenz bei Urobilinogenanwesenheit, eine grüne Färbung und später eine grüne Fluoreszenz bei Biliverdinanwesenheit, eine rote Färbung bei Blutanwesenheit.[1])

Angaben über die verschiedenen Verfahren zum Urobilinnachweise befinden sich schon in diesem Handbuche, Bd. III, S. 855—857 und Bd. V, S. 315.

e) Tryptophan. Man ermittelt die Anwesenheit von Tryptophan im Mageninhalte durch die rote oder violette Färbung, welche beim tropfenweisen Zusatze von Bromwasser, von ätherchlorigsaurem Natrium, von bromigsaurem Natrium oder von Kalziumchlorid entsteht.[2])

f) Indol. Der Mageninhalt wird mit Kupfersulfat versetzt, um den etwaigen Schwefelwasserstoff zu binden. Nach Filtration des Schwefelkupferniederschlages wird das Filtrat im Dampfstrom destilliert. Falls Indol im Destillate vorhanden ist, so erkennt man ihn am charakteristischen, zugleich jasmin- und fökalhaltigen Geruche. Die verschiedenen Indolreaktionen wurden schon in diesem Handbuche Bd. III, S. 838—840 und Bd. V, S. 316 besprochen. Unter diesen Reaktionen sind die folgenden zum Nachweise des Indols im vom Mageninhalte herrührenden Destillate besonders empfehlenswert[3]):

1. Rotfärbung bei Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und 0·02%iger frischer Kaliumnitritlösung.

2. Reaktion nach *Ehrlich* und *F. Blumenthal*: Violettfärbung beim Zusatze des halben Volumens einer 2%igen alkoholischen Lösung von Paradimethylamidobenzaldehyd und einigen Tropfen 25%iger Salzsäure. Bei Zusatz von 2 Tropfen einer frisch bereiteten 1%igen Natriumnitritlösung geht die violette Färbung in granatrot über.

3. Reaktion nach *Legal* und *Salkowski*: Zusatz von Nitroprussidnatriumlösung bis zur Gelbfärbung. Dann Zusatz einiger Tropfen Natronlauge. Es entsteht eine violettblaue Färbung, welche beim Ansäuern durch Salzsäure oder Essigsäure in eine reine blaue Färbung übergeht.

4. Zusatz von etwa $^1/_4$ Volumen 10%iger alkoholischer Vanillinlösung und nachher von ca. $^1/_2$ Volumen rauchender Salzsäure bewirkt eine orangerote Färbung, welche bei Zusatz von 2 Tropfen einer frischen 1%igen Natriumnitritlösung allmählich in eine reine Gelbfärbung übergeht.

[1]) *A. Braunstein*, Über Vorkommen und Entstehung von Urobilin im menschlichen Magen. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. **50**. S. 159—166 (1903).

[2]) *H. Malfatti*, Beitrag zur Kenntnis der peptischen Verdauung. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. **31**. S. 43—48 (1900). — *K. Glaessner*, Tryptophanreaktion und Magenkarzinom. Berliner klin. Wochenschr. Bd. **40**. S. 599—600 (1903).

[3]) *A. Albu* und *C. Neuberg*, Über ein Vorkommen von Indol im Mageninhalte bei Karzinom. Biochem. Zeitschr. Bd. **1**. S. 541—544 (1906). — *H. Strauss*, Über das Vorkommen von Indol im menschlichen Mageninhalt. Biochem. Zeitschr. Bd. **3**. S. 26 bis 29 (1907). — *F. Blumenthal*, Nachweis von Indol und Skatol. Biochem. Zeitschr. Bd. **19**. S. 521—531 (1909).

5. Rotfärbung beim Zusatze von einigen Tropfen einer sehr verdünnten Glyoxylsäurelösung und von konzentrierter Schwefelsäure.

6. Rotfärbung beim Zusatze von einigen Formaldehydtropfen und von konzentrierter Schwefelsäure.

7. Das Destillat wird mit Alkohol versetzt. Die alkoholhaltige Indollösung färbt kirschrot einen mit rauchender Salzsäure befeuchteten Fichtenspan.

g) Schwefelwasserstoff. Bei Schwefelwasserstoffgegenwart färbt sich ein mit alkalischer Bleizuckerlösung getränktes Filtrierpapier durch den Mageninhalt rasch schwarz. Man kann auch die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffes mittelst der *Caro*schen Methylenblaureaktion nachweisen[1] (vgl. dieses Handb., Bd. III, S. 803 und Bd. VI, S. 304).

h) Gase. Man kann im Mageninhalte CO^2, N, O, H, CH^4 und noch andere Gase finden. Die analytische Bestimmung dieser verschiedenen Gase erfolgt auf gewöhnliche Weise[2] (vgl. dieses Handb., Bd. V, S. 198—202; Bd. III, S. 498; Bd. V, S. 417—420).

i) Alkaloide, Glykoside und andere fremde Stoffe. Der Nachweis der Anwesenheit dieser verschiedenen abnormen Substanzen erfolgt entweder auf chemischem oder auf pharmakologischem Wege nach den für Charakterisierung jedes besonderen Stoffes gewöhnlich angewandten Verfahren (vgl. dieses Handb., Bd. V, S. 1—124 und 675—814, Bd. VI, S. 108 bis 134). Meistens muß man vorher die untersuchte Substanz mittelst eines entsprechenden Lösungsmittels oder Trennungsverfahren von den anderen Bestandteilen trennen.

---

[1] *I. Boas,* Über das Vorkommen von Schwefelwasserstoff im Magen. Deutsche med. Wochenschr. Bd. **18**. S. 1110—1112 (1892).

[2] *Fr. Kuhn,* Die Gasgärung im Magen des Menschen und ihre praktische Bedeutung. Deutsche med. Wochenschr. Bd. **18**. S. 1107—1109 und 1140—1143 (1892). — *G. Hoppe-Seyler,* Zur Kenntnis der Magengärung mit besonderer Berücksichtigung der Magengase. Deutsches Arch. f. klin. Med. Bd. **50**. S. 82—100 (1892).

Die Methodik der refraktometrischen Untersuchung in der Biologie.

Von **Emil Reiss**, Frankfurt a. M.

Die physikalischen Grundlagen und die allgemeine Methodik der refraktometrischen Untersuchungen sind bereits im I. Bd. dieses Handbuches von *Biehringer* in ausführlicher und klarer Weise besprochen worden.

Bei biologischen Untersuchungen ist man vielfach darauf angewiesen, mit geringen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten. Es empfiehlt sich daher nur solche Refraktometer anzuschaffen, welche die Untersuchung an einem einzigen Flüssigkeitstropfen ermöglichen. Dieser Forderung entsprechen das Refraktometer nach *Abbé* mit heizbaren Prismen, das Milchfettrefraktometer und das Eintauchrefraktometer nach *Pulfrich*. Diese Apparate genügen auch bezüglich der Feinheit der Ablesung für die meisten biologischen Zwecke. Das Differenzrefraktometer ist noch genauer, bedarf aber größerer Flüssigkeitsmengen zur Untersuchung. Auf einem anderen Prinzip als die bisher genannten Apparate ist das neue Flüssigkeitsinterferometer aufgebaut, dessen Genauigkeit 50—70mal so groß ist wie die des Eintauchrefraktometers. Eine Benutzung dieses Apparates zu besonderen biologischen Zwecken ist sehr wohl möglich, bisher jedoch in der Literatur noch nicht mitgeteilt; es wird daher hier auf die Benutzung dieses neuesten Apparates nicht eingegangen. (Näheres findet man bei *F. Löwe*, Annalen d. Hydrographie etc., 1912, Heft VI, S. 303 ff. und *Marc*, Chemiker-Zeitung, 1912, Nr. 58, S. 537.) Sämtliche genannten Refraktometer werden von der Firma *Zeiss* in Jena hergestellt. Die genaue Beschreibung der Apparate siehe bei *Biehringer* (l. c.) und in den Katalogen von *Zeiss*.

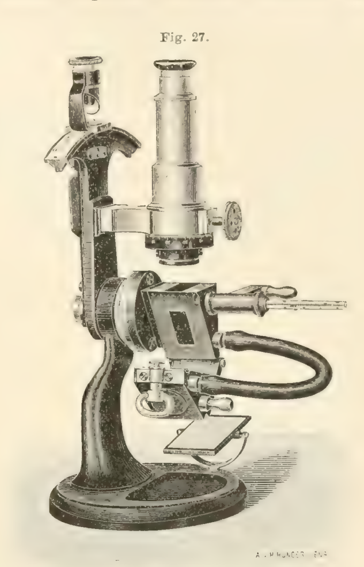
Im folgenden sei an Hand von Abbildungen eine Gebrauchsanweisung der drei erstgenannten, für biologische Zwecke zurzeit vorwiegend in Frage kommenden Refraktometer und eine Beschreibung der besonderen biologischen Methoden gegeben:

A. Benutzung der Refraktometer.

1. Das Refraktometer nach Abbé mit heizbaren Prismen.
(Fig. 27.)

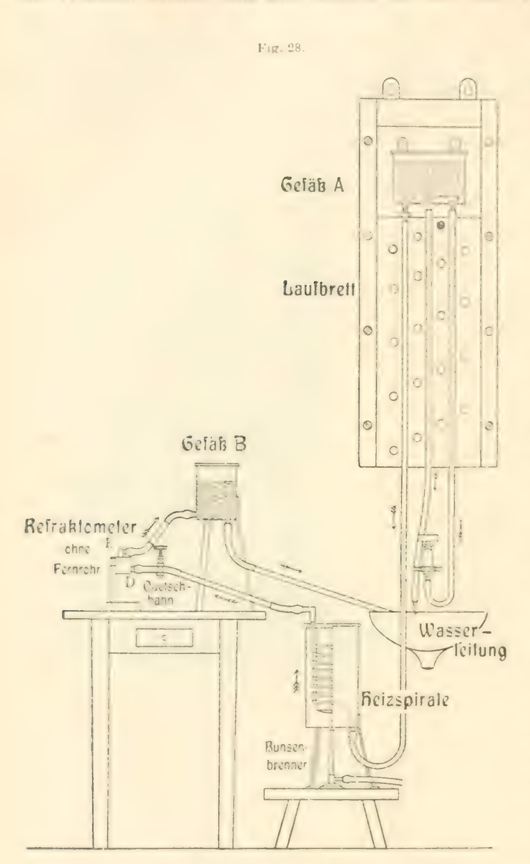
Einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit werden auf das eine der beiden Prismen des Apparates gebracht. Dann werden die Prismen durch die entsprechende Konstruktion des Apparates aneinandergefügt. Der Tropfen befindet sich jetzt in kapillarer Schicht zwischen den beiden Prismen. Durch Drehung des am Fuß des Stativs angebrachten Spiegels wird das Licht durch die Prismen so in das Fernrohr geworfen, daß das Gesichtsfeld hell erleuchtet ist. Zur Beleuchtung kann Tages- oder künstliches Licht benutzt werden. Nun dreht man das Fernrohr so lange um, bis ein Teil des Gesichtsfeldes hell, der andere dunkel erscheint. Die Grenze zwischen hell und dunkel ist jetzt gewöhnlich noch von einem farbigen Saum begleitet. Man entfernt diesen durch Drehen an einer oberhalb des Objektivs angebrachten Schraube (welche 2 Amiciprismen gegeneinander bewegt). Man erzielt durch Einstellen des Okulars ein scharfes Bild des Fadenkreuzes und stellt nun durch vorsichtiges Drehen des Fernrohrs die Schattengrenzlinie genau auf das Fadenkreuz ein. Man muß die erste scharfe Linie als Grenze annehmen und nicht etwa einen ganz geringfügigen ungenau begrenzten Schatten, der zuweilen sichtbar wird. Erhält man keine scharfe Grenzlinie, so muß ein neuer Flüssigkeitstropfen, nach vorheriger Säuberung des Apparates, zwischen die Prismen gebracht werden. Ist die Grenzlinie eingestellt, so wartet man, bis der Flüssigkeitstropfen im Innern der Prismen die gewünschte Temperatur (17·5° C) angenommen hat. Man erkennt dieses daran, daß die Schattengrenzlinie sich nicht mehr nach einer bestimmten Richtung dauernd weiter bewegt, sondern mit geringfügigen Schwankungen nach beiden Seiten einen konstanten Mittelwert einhält. Erst die Ablesungen, die nach Eintritt der Konstanz gemacht werden und die am besten in bestimmten Zeitabschnitten ($^1/_2$ oder

Fig. 27.



1 Minute erfolgen, werden zur Berechnung des Mittelwertes benutzt. Die Ablesung des Brechungskoeffizienten erfolgt direkt an einem Sektor, der mit dem Fernrohr fest verbunden ist, während sich das Fernrohr gegen die Prismen drehen läßt. Ein Zeiger, der mit den Prismen fest verbunden ist, gibt an dem Kreissektor die jeweilige Lage der Prismen und damit den Brechungsindex an.

Fig. 28.



Zur Regelung der Temperatur sind die Prismen von einem Metallgehäuse umgeben, durch das man Wasser von 17·5° C fließen läßt. Zu dem Zweck wird das in Fig. 27 sichtbare Zu- und Abflußrohr mit Schläuchen armiert. Der Zuflußschlauch *(D)* wird mit einer Heizspirale verbunden, in welcher Leitungswasser durch einen Bunsenbrenner erwärmt wird (Figur 28). Um den Wasserdruck konstant zu erhalten, empfiehlt sich die Einschaltung eines mit Überlauf versehenen Gefäßes *(A)*, das zweckmäßig an einem Laufbrett befestigt wird, so daß der Wasserdruck auf eine gewünschte Höhe eingestellt werden kann. Das Abflußrohr *(E)* des Refraktometers kann ebenfalls nochmals mit einem Überlaufgefäß *(B)* verbunden werden, von dem aus das Wasser dann mit entsprechendem Gefälle zum Abfluß gebracht wird. Zweckmäßig ist es auch, die Gaszufuhr durch Einschaltung eines Gasdruckregulators konstant zu erhalten. Die Temperatur wird an dem Thermometer abgelesen, das in dem Prismengehäuse des

Refraktometers angebracht ist. Die grobe Einstellung der Temperatur wird am besten durch die Größe der Heizflamme, die feine Einstellung durch die Geschwindigkeit des Wasserstromes bewirkt. Letztere kann man durch die verschieden hohe Aufstellung der Gefäße *A* und *B* beliebig variieren.

2. Das Milchfettrefraktometer nach Wollny.

(Fig. 29.)

Das Milchfettrefraktometer unterscheidet sich von dem Butterrefraktometer der Firma *Zeiss* nur durch den Wertbereich der Skala des Brechungskoeffizienten. Die Benutzung ist ganz ähnlich wie diejenige des *Abbé*schen Refraktometers. Die ätherische Fettlösung wird ohne Auseinanderklappen der Prismen nach Lösung der Schraube *F* in die trichterförmig erweiterte Mündung eines engen Kanals (bei *E*) in Form einiger Tropfen eingegossen, sodann schnell die Schraube *F* wieder angezogen, so daß die Flüssigkeit sich zwischen beiden Prismen ausbreitet. Zweckmäßig hat man die zu untersuchende Flüssigkeit schon vorher in ein Wasserbad eingestellt, das annähernd die gewünschte Temperatur hat. Die Erzielung der gewünschten Temperatur erfolgt wie bei dem *Abbé*schen Refraktometer. Die Ablesung geschieht dagegen an einer im Fernrohr sichtbaren Skala. Man stellt mit Hilfe einer Mikrometerschraube (*G*) die Schattengrenzlinie auf einen Teilstrich der Skala genau ein und liest an der Mikrometertrommel die Zehntel ab, die den ganzen Teilen der Skala hinzuzufügen sind. Die Umrechnung der Skalenteile des Milchfettrefraktometers in den Wert des Brechungskoeffizienten erfolgt mit Hilfe nachstehender Tabelle I der Firma *Zeiss*, die nach Art einer Logarithmentafel benutzt wird. Alle Untersuchungen, zu denen das Milchfettrefraktometer benutzt wird, können auch mit dem Apparat nach *Abbé* (siehe oben) angestellt werden.

Fig. 29.

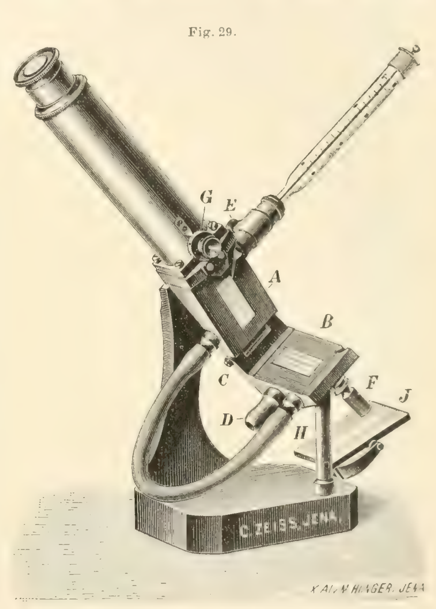


Tabelle I (nach *Naumann*).[1)]

Milchfettrefraktometer.

n_D	4. Dezimale von n_D												n_D
n_D		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		n_D
	Skalenteile des Milchfettrefraktometers.												
1·327		—	—	—	—	—	—	—	—	—	−5·0		1·327
1·328		−4·9	4·8	4·7	−4·6	−4·5	−4·5	−4·4	−4·3	4·2	−4·1		1·328
1·329		4·0	−3·9	−3·8	−3·7	−3·6	−3·5	−3·4	−3·3	−3·2	−3·1		1·329
1·330		3·0	2·9	−2·9	−2·8	−2·7	−2·6	−2·5	−2·4	−2·3	−2·2		1·330
1·331		−2·1	−2·0	−1·9	−1·8	−1·7	−1·6	−1·6	−1·5	−1·4	−1·3		1·331
1·332		−1·2	−1·1	−1·0	−0·9	−0·8	−0·7	−0·6	−0·5	−0·4	−0·3		1·332
1·333		0·2	−0·1										1·333
	Zehntel Skalen-Teile												
	Sk.-T.											Sk.-T.	
1·333	0			0	1	2	3	4	5	5	6	0	1·333
1·334	0	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	*5	*6	0	1·334
1·335	1	7	8	9	*0	*1	*1	*2	*3	*4	*5	1	1·335
1·336	2	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	*5	2	1·336
1·337	3	6	7	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	3	1·337
1·338	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	4	1·338
1·339	5	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	5	1·339
1·340	6	5	6	7	8	8	9	*0	*1	*2	*3	6	1·340
1·341	7	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	7	1·341
1·342	8	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	8	1·342
1·343	8	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	9	1·343
1·344	10	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	10	1·344
1·345	11	4	5	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	11	1·345
1·346	12	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	12	1·346
1·347	13	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	13	1·347
1·348	14	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	14	1·348
1·349	15	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	15	1·349
1·350	16	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	16	1·350
1·351	17	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	17	1·351
1·352	18	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	18	1·352
1·353	19	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	19	1·353
1·354	20	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	20	1·354
1·355	21	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	21	1·355
1·356	22	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	22	1·356
1·357	23	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	23	1·357
1·358	24	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	24	1·358
1·359	25	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	25	1·359
1·360	26	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*3	26	1·360
n_D		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		n_D

1) Leipziger Milchzeitung. 1900, Bd. 29.

n_D	4. Dezimale von n_D												n_D
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
	Skalenteile des Milchfettrefraktometers. Zehntel Skalen-Teile												
	Sk.-T.											Sk.-T.	
1·360	26	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*3	26	1·360
1·361	27	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	27	1·361
1·362	28	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	28	1·362
1·363	29	4	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	29	1·363
1·364	30	4	5	6	7	8	*0	*1	*2	*3	*4	30	1·364
1·365	31	5	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	31	1·365
1·366	32	5	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	*5	32	1·366
1·367	33	6	7	8	9	*0	*2	*3	*4	*5	*6	33	1·367
1·368	34	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	*5	*6	34	1·368
1·369	35	7	8	*0	*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	35	1·369
1·370	36	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	*6	*7	*8	36	1·370
1·371	37	9	*0	*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	*8	37	1·371
1·372	38	9	*0	*2	*3	*4	*5	*6	*7	*8	*9	38	1·372
1·373	40	0	1	2	3	4	5	7	8	9	*0	40	1·373
1·374	41	1	2	3	4	5	6	8	9	*0	*1	41	1·374
1·375	42	2	3	4	5	6	7	8	9	*0	*1	42	1·375
1·376	43	2	3	4	6	7	8	9	*0	*1	*2	43	1·376
1·377	44	3	4	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	44	1·377
1·378	45	4	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	45	1·378
1·379	46	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	*5	46	1·379
1·380	47	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	*6	*7	47	1·380
1·381	48	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	*6	*7	*8	48	1·381
1·382	49	9	*0	*1	*2	*3	*4	*6	*7	*8	*9	49	1·382
1·383	51	0	1	2	3	4	6	7	8	9	*0	51	1·383
1·384	52	1	2	3	4	6	7	8	9	*0	*1	52	1·384
1·385	53	2	3	4	6	7	8	9	*0	*1	*2	53	1·385
1·386	54	3	4	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	54	1·386
1·387	55	4	6	7	8	9	*0	*1	*2	*3	*5	55	1·387
1·388	56	6	7	8	9	*1	*2	*3	*4	*6	*7	56	1·388
1·389	57	8	9	*0	*1	*2	*3	*4	*6	*7	*8	57	1·389
1·390	58	9	*0	*1	*2	*4	*5	*6	*8	*9	**0	58	1·390
1·391	60	1	2	3	4	6	7	8	9	*0	*1	60	1·391
1·392	61	3	4	5	6	8	9	*0	*1	*2	*3	61	1·392
1·393	62	4	6	7	8	9	*0	*2	*3	*4	*5	62	1·393
1·394	63	6	8	9	*0	*1	*2	*4	*5	*6	*7	63	1·394
1·395	64	8	*0	*1	*2	*3	*4	*6	*7	*8	*9	64	1·395
1·396	66	0	2	3	4	5	6	8	9	*0	*1	66	1·396
1·397	67	2	4	5	6	7	8	9	*1	*2	*3	67	1·397
1·398	68	4	6	7	8	9	*0	*1	*3	*4	*5	68	1·398
1·399	69	6	8	9	*0	*1	*2	*4	*5	*6	*8	69	1·399
1·400	70	9	*0	*1	*2	*4	*5	*6	*8	*9	**0	70	1·400
n_D		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		n_D

4. Dezimale von n_D													
n_D		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		n_D
	Skalenteile des Milchfettrefraktometers. Zehntel Skalen-Teile												
	Sk.-T.											Sk.-T.	
1·400	70	9	*0	*1	*2	*4	*5	*6	*8	*9	**0	70	1·400
1·401	72	1	2	4	5	6	8	9	*0	*1	*2	72	1·401
1·402	73	4	5	6	8	9	*0	*1	*2	*4	*5	73	1·402
1·403	74	6	8	9	*0	*1	*2	*4	*5	*6	*8	74	1·403
1·404	75	9	*0	*1	*2	*4	*5	*6	*8	*9	**0	75	1·404
1·405	77	2	3	4	5	7	8	9	*1	*2	*3	77	1·405
1·406	78	5	6	7	8	*0	*1	*2	*4	*5	*6	78	1·406
1·407	79	8	9	*0	*1	*2	*4	*5	*6	*8	*9	79	1·407
1·408	81	0	1	2	4	5	6	7	9	*0	*1	81	1·408
1·409	82	3	4	5	7	8	9	*0	*2	*3	*4	82	1·409
1·410	83	6	7	8	*0	*1	*2	*4	*5	*6	*8	83	1·410
1·411	84	9	*0	*2	*3	*4	*5	*7	*8	*9	**1	84	1·411
1·412	86	2	3	5	6	7	9	*0	*1	*3	*4	86	1·412
1·413	87	5	7	8	9	*1	*2	*3	*5	*6	*7	87	1·413
1·414	88	9	*0	*1	*3	*4	*6	*7	*9	**0	**1	88	1·414
1·415	90	2	4	5	6	8	9	*0	*2	*3	*5	90	1·415
1·416	91	6	7	9	*0	*1	*3	*4	*5	*7	*8	91	1·416
1·417	92	9	*1	*2	*3	*5	*6	*8	*9	**0	**2	92	1·417
1·418	94	3	4	6	7	8	*0	*1	*3	*4	*6	94	1·418
1·419	95	7	8	*0	*1	*3	*4	*6	*7	*8	**0	95	1·419
1·420	97	1	3	4	6	7	8	*0	*1	*3	*4	97	1·420
1·421	98	5	7	8	*0	*1	*3	*4	*5	*7	*9	98	1·421
1·422	100	0	1	3	4	5	7	8	*0	*1	*3	100	1·422
1·423	101	4	5	7	8	*0	*1	*3	*4	*5	*7	101	1·423
1·424	102	8	*0	*1	*3	*4	*5	*7	*8	**0	**1	102	1·424
1·425	104	3	4	6	7	9	105·0	—	—	—	—	—	1·425
n_D		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		n_D

3. Das Eintauchrefraktometer nach Pulfrich.

Dieser Apparat kann in drei verschiedenen Formen benutzt werden:

1. Man kann das aus dem unteren Ende des Apparates herausragende Hauptprisma direkt in die zu untersuchende Flüssigkeit eintauchen (Fig. 30 und 31). Man bringt zu diesem Zweck die Flüssigkeit in ein Becherglas und setzt dieses in ein Gefäß, welches mit Wasser von der gewünschten Temperatur gefüllt ist. Diese Methode ist besonders dann sehr praktisch, wenn eine größere Anzahl von klaren Flüssigkeitsproben, die in beliebiger Menge vorhanden sind und nicht leicht verdunsten, untersucht werden soll.

Tabelle II.

Tabelle der Firma *Zeiss* für die Umrechnung der Skalenteile des Eintauchrefraktometers in Brechungsindizes n_D und umgekehrt.

Skalenteil	n_D = 1·3	Skalenteil	n_D = 1·3
−5	2539	35	4086
−4	2578	36	4124
−3	2618	37	4162
−2	2657	38	4199
−1	2696	39	4237
0	2736	40	4275
1	2775	41	4313
2	2814	42	4350
3	2854	43	4388
4	2893	44	4426
5	2932	45	4463
6	2971	46	4500
7	3010	47	4537
8	3049	48	4575
9	3087	49	4612
10	3126	50	4650
11	3165	51	4687
12	3204	52	4724
13	3242	53	4761
14	3281	54	4798
15	3320	55	4836
16	3358	56	4873
17	3397	57	4910
18	3435	58	4947
19	3474	59	4984
20	3513	60	5021
21	3551	61	5058
22	3590	62	5095
23	3628	63	5132
24	3667	64	5169
25	3705	65	5205
26	3743	66	5242
27	3781	67	5279
28	3820	68	5316
29	3858	69	5352
30	3896	70	5388
31	3934	71	5425
32	3972	72	5461
33	4010	73	5497
34	4048	74	5533
35	4086	75	5569

40	
1	4·0
2	8·0
3	12·0
4	16·0
5	20·0
6	24·0
7	28·0
8	32·0
9	36·0

39	
1	3·9
2	7·8
3	11·7
4	15·6
5	19·5
6	23·4
7	27·3
8	31·2
9	35·1

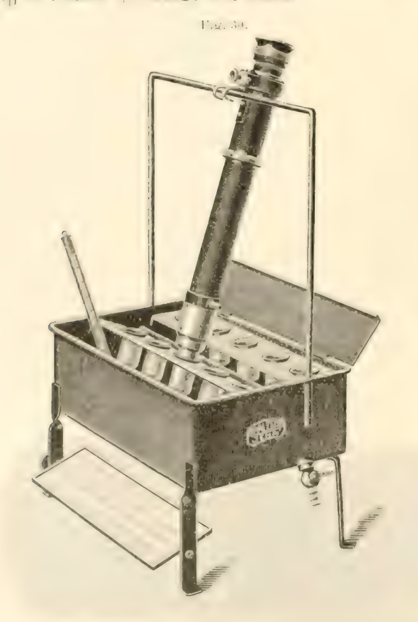
38	
1	3·8
2	7·6
3	11·4
4	15·2
5	19·0
6	22·8
7	26·6
8	30·4
9	34·2

37	
1	3·7
2	7·4
3	11·1
4	14·8
5	18·5
6	22·2
7	25·9
8	29·6
9	33·3

Skalenteil	$n_D = 1·3$			Skalenteil	$n_D = 1·3$		
75	5569			90	6109		
76	5606			91	6145		
77	5642			92	6181		
78	5678			93	6217		
79	5714	36		94	6252	35	
80	5750	1	3·6	95	6287	1	3·5
81	5786	2	7·2	96	6323	2	7·0
82	5822	3	10·8	97	6359	3	10·5
83	5858	4	14·4	98	6394	4	14·0
84	5894	5	18·0	99	6429	5	17·5
		6	21·6			6	21·0
85	5930	7	25·2	100	6464	7	24·5
86	5966	8	28·8	101	6500	8	28·0
87	6002	9	32·4	102	6535	9	31·5
88	6038			103	6570		
89	6074			104	6605		
90	6109			105	6640		

Beispiel: Ein Methylalkohol zeige den Skalenteil 8·7 an; dieser entspricht dem Brechungsindex $n_D = 1·33049 + 0·7 \times 38$ Einheiten der fünften Dezimale. Aus dem Interpolationstäfelchen für 38 entnimmt man $0·7 \times 38 = 26·6$; also ist $n_D = 1·33049 + 0·00027 = 1·33076$.

Fig. 30.



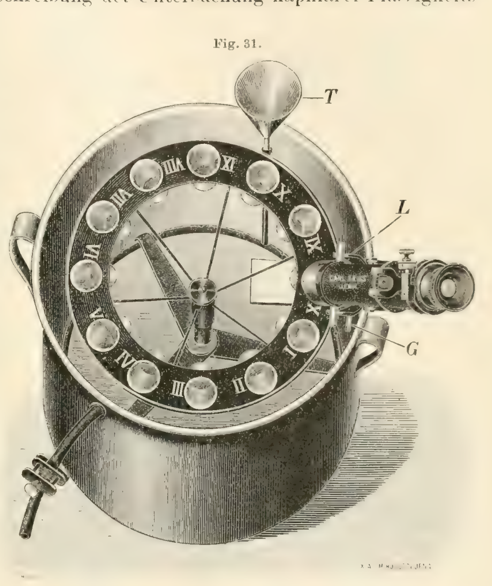
Die Firma *Zeiss* liefert ein Gefäß *A* (s. Fig. 30), welches zur Aufnahme von 10 Bechergläsern dient. Ab- und Zuflußrohr dieses Gefäßes werden mit dem Apparat zur Temperaturregulierung verbunden in der gleichen Weise, wie das bei dem *Abbé*schen Refraktometer (S. 86) beschrieben wurde. In dem Eintauchrefraktometer ist eine Skala angebracht, auf welcher die Schattengrenzlinie erscheint. Sie wird, wie bei dem Milchfettrefraktometer, mit Hilfe einer Mikrometerschraube auf den vorhergehenden Skalenteil eingestellt und zu diesem

die Zehntel, welche die Mikrometerschraube angibt, zugezählt. Die Berechnung des Brechungskoeffizienten aus der Anzahl der abgelesenen Skalenteile ergibt sich aus vorstehender, von der Firma *Zeiss* hergestellten Tabelle II (s. S. 91, 92). Zur Entfärbung der Schattengrenzlinie dreht man an der Schraube *R* (Amiciprismen, Fig. 32).

Eine andere Vorrichtung, welche die schnelle Untersuchung einer größeren Anzahl von Flüssigkeitsproben ermöglicht, wird neuerdings in folgender Weise geliefert (Fig. 31):

Das Temperierwasser kommt in einen großen Temperiertrog, dessen Benutzung später bei Beschreibung der Untersuchung kapillarer Flüssigkeitsschichten mit Hilfe des Eintauchrefraktometers erfolgen wird. In diesem Trog befindet sich ein Schirmgestell, in dessen oberen Teil 12 Bechergläser eingesetzt werden können. In die Bechergläser füllt man die Untersuchungsproben ein, hängt das Refraktometer mit Hilfe eines Halters *(L)* in ein Becherglas hinein und kann nach Beendigung jeder Untersuchung sowie Reinigung und Trocknen des Refraktometerprismas durch einfaches Drehen an dem Schirmgestell eine neue Flüssigkeitsprobe einstellen. In dem Topf befindet sich ein Einfüllrohr, das unten kreisförmig dem Rand des Topfes folgt und durch zahlreiche kleine Löcher das von oben durch einen Trichter *(T)* eingegossene Temperierwasser ausströmen läßt, welches sich auf diese Weise schnell mischt.

Fig. 31.

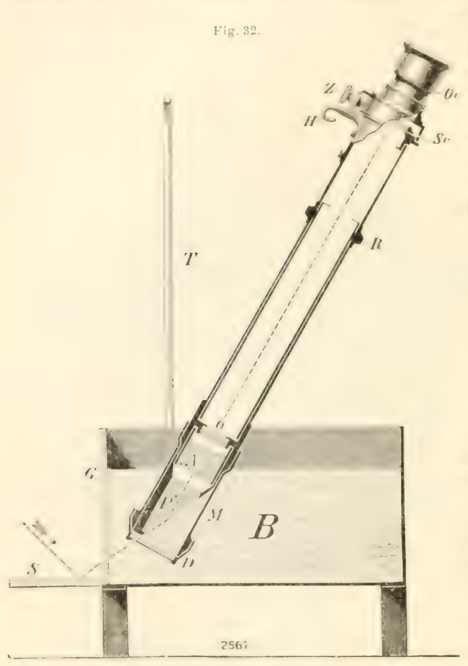


2. Eine zweite Gebrauchsart dieses Refraktometers ist für leicht verdunstende Flüssigkeiten bestimmt (Fig. 32). Zu diesem Zweck stülpt man ein zylindrisches Metallgehäuse (Bechermantel *M*) auf das Prismaende des Refraktometers. Indem man nun den Okularteil des Refraktometers nach unten hält, füllt man die zu untersuchende Flüssigkeit ein, stülpt den Becherdeckel *(D)*, der unten eine Glasscheibe trägt, darauf, überzeugt sich, daß die verschiedenen Bajonettverschlüsse gut sitzen und bringt den ganzen

Apparat in das Gefäß *B*. Dieses wird an die früher (Fig. 28) geschilderte Temperaturregulierungsvorrichtung angeschlossen. Auch das in Fig. 31 wiedergegebene Temperierbad (aber ohne das Schirmgestell) kann benutzt werden.

3. Die dritte Anwendungsart des Eintauchrefraktometers dient zur Untersuchung kleinerer Flüssigkeitsmengen, ist also speziell für die Untersuchung von Körperflüssigkeiten geeignet. Ihr Prinzip entspricht wieder demjenigen des *Abbé*schen Refraktometers. Der Flüssigkeitstropfen wird auf das wagrecht gehaltene Refraktometerprisma gebracht und darauf ein Hilfsprisma gelegt. Nun wird der Bechermantel übergestülpt und der Becherdeckel aufgesetzt. Durch eine, von mir vorgeschlagene, geringfügige Abänderung bleibt das Hilfsprisma unverrückbar auf dem Hauptprisma sitzen. Der ganze Apparat wird nun in eine der beschriebenen Temperiervorrichtungen eingehängt. Als bequemste und für die meisten biologischen Zwecke ausreichende Vorrichtung hat sich mir die einfache Benutzung eines großen Wassertroges ohne kontinuierlichen Zufluß erwiesen (Fig. 33). Die Möglichkeit, auf diese Weise eine genügende Temperaturkonstanz zu erhalten, beruht darauf, daß eine

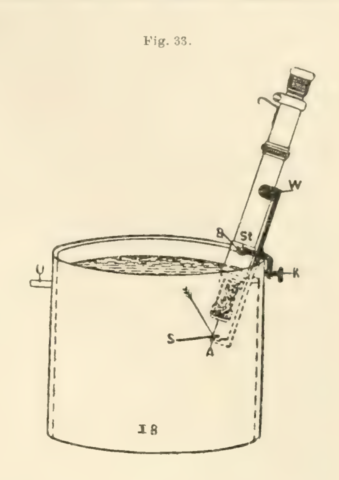
Fig. 32.



große Flüssigkeitsmasse mit relativ kleiner Oberfläche die Temperatur der Umgebung nur langsam annimmt. Der Wassertrog soll daher möglichst groß sein. Er wird mit einem Filzmantel eingehüllt. Zweckmäßig hat der Trog einen seitlichen Überlauf (*U*), den man mit einem Gummischlauch und Hahn versehen kann, so daß Ablassen und Nachgießen von Flüssigkeit auf diesem Wege leicht zu bewerkstelligen ist. Man füllt diesen Trog mit gewöhnlichem Leitungswasser und bringt dessen Temperatur durch Zugießen von heißem oder kaltem Wasser unter Umrühren auf die Temperatur von 17·5° C. Vor jeder Ablesung muß nochmals kräftig umgerührt werden. Bei ge-

wöhnlicher Außentemperatur bleibt die Temperatur des Wasserbades ziemlich lange konstant. Schwankungen bis 0·2° nach oben oder unten brauchen im allgemeinen nicht berücksichtigt zu werden. Weicht die Temperatur stärker von 17·5° C ab, so ist sie durch erneutes Zugießen und eventuell Abfließenlassen wieder auf den gewünschten Stand zu bringen. Nur an sehr heißen Tagen ist es zuweilen nötig, zu einem größeren Stück Eis, das man zu dem Wasserbade setzt, seine Zuflucht zu nehmen. In diesem Fall ist besonders häufiges und gründliches Rühren erforderlich. Seitlich wird an den Topf ein Halter angeschraubt, der an seinem unteren, in das Temperierbad *(TB)* hineinragenden Ende einen Spiegel *(S)* trägt. In die Bügel *(B* und *W)* dieses Halters wird das Refraktometer eingehängt.

Fig. 33.



B. Methoden der biologischen Anwendung.

1. Blut.

a) Blutserum.[1]

Blutentnahme: Der zweckmäßigste Ort der Blutentnahme ist beim erwachsenen Menschen die Fingerbeere, eventuell auch das Ohrläppchen, beim Kinde die große Zehe. Aus diesen Stellen bekommt man durch Einschnitt mit Skalpell, Impflanzette, *Francke*scher Nadel oder einem ähnlichen Instrument ausreichende Mengen Kapillarblutes und kann die Entnahme beliebig oft wiederholen. Viel schwieriger ist die Blutentnahme beim Tier. Beim Hund und Kaninchen sind die besten Stellen die Ohrlappen. Doch genügt es meistens nicht, einen seichten Einschnitt zu machen, vielmehr muß man mit einem nicht zu kleinen Scherenschnitt ein Stück des Ohrläppchens vom Rande her durchtrennen. Wenn auch hierbei nicht genügende Blutmengen produziert werden, kann man versuchen, in die Schleimhaut der Lippen oder des Zahnfleisches einen Schnitt zu machen. Bei noch kleineren Tieren, z. B. bei jungen Hunden, bei Ratten oder Mäusen ist es überhaupt kaum möglich, genügende Mengen Kapillarblutes zu bekommen. Man muß dann Venenblut nehmen (aus der Femoralis oder

[1]) Literatur siehe bei *Reiss,* Ergebn. d. inn. Med. u. Kinderheilk. Bd. X. S. 532 ff. (1913).

Jugularis) und hat darauf zu achten, daß der Blutentnahme keine längere Stauung vorausgeht, weil das Blut in einer längere Zeit gestauten Vene sich eindickt. Am besten macht man einen kleinen Schnitt mit einem Skalpell in die Vene, die man vorher, wenn nötig, durch Fingerdruck ganz kurz gestaut hat. Natürlich kann man auch mit Hilfe einer Pravazspritze etc. Blut aufsaugen, doch ist dann eine nochmalige Umfüllung erforderlich, was die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt. Es ist klar, daß man aus der Vene nicht so häufig Blut entnehmen kann wie aus Kapillargebieten. Zum Aufsammeln des Blutes benutzt man am besten ein U-förmig gebogenes Röhrchen. Die von mir benutzten Röhrchen haben eine Schenkellange von ca. 12 *cm* und eine lichte Weite von 2—3 *mm*. Wenn beide Schenkel des Röhrchens vollständig gefüllt sind, fassen sie zwischen 0·7 und 1·5 cm^3 Flüssigkeit. Da man zur Untersuchung die Röhrchen nur halb füllt, wird für jedes Röhrchen durchschnittlich etwa 0·5 cm^3 Blut benötigt. Dieses U-Röhrchen wird mit der einen Hand annähernd wagrecht gehalten und seine eine Spitze mit dem Blutstropfen in Verbindung gebracht. Durch Kapillarität saugt sich das Blut nun in das Röhrchen hinein. Das Blut soll nicht zu schnell und nicht zu langsam einfließen. Man kann die Geschwindigkeit des Einfließens durch geringes Heben oder Senken des Röhrchens verändern. Man achte darauf, daß keine Luftblasen in das Röhrchen gelangen, weil diese die Serumgewinnung erschweren; ferner achte man darauf, daß das Blut an dem Ort der Entnahme nicht stagniert, weil sonst leicht im Röhrchen eine Gerinnung eintritt, noch ehe es genügend gefüllt ist. Wenn das Blut der Wunde nicht mehr schnell genug entfließt, genügt meist einiges Reiben mit einem trockenen Mullappen, um die Blutung wieder in Gang zu bringen. (Watte ist zu vermeiden, weil die von ihr zurückbleibenden Fasern die Gerinnung beschleunigen.) Es ist auch erlaubt, einen leichten Druck oder leichtes Streichen in größerer Entfernung von der Wunde auszuüben, also z. B. bei Fingerentnahme am Arm oder auch am Basalglied des Fingers. Dagegen ist stärkeres Drücken oder Quetschen in nächster Nähe der Wunde unbedingt zu vermeiden, weil ein Auspressen eiweißarmer Flüssigkeit aus der Blutbahn heraus oder in sie hinein die Konzentration des Serums beeinflußt. Man läßt den einen Schenkel des Röhrchens voll Blut laufen, nimmt das Röhrchen dann ab und stellt es etwa 5 Minuten senkrecht auf.

Die Zeit der Blutentnahme wählt man möglichst weit entfernt von der letzten Nahrungsaufnahme. Beim erwachsenen Menschen ist also der frühe Morgen (nüchtern) der geeignetste Moment, beim Säugling die Zeit direkt vor der Nahrungszufuhr. Selbstverständlich wird diese Vorschrift bei bestimmten Fragestellungen Abänderungen erleiden müssen. Da Muskelarbeit die Blutkonzentration beeinflußt (*Böhme*, *Schwenker*), sind auch nach dieser Richtung die Versuchsbedingungen gleichmäßig zu wählen. Den erwachsenen Menschen läßt man daher zweckmäßig vor der Blutentnahme 20 Minuten ruhen. Auch der Schlaf- resp. Wachzustand kann unter Umständen Berücksichtigung verlangen (*Veil*).

Serumgewinnung: Die Röhrchen werden solange zentrifugiert, bis eine scharfe Trennung zwischen Serum und Blutkuchen erzielt ist. Bei den üblichen elektrischen Zentrifugen hat man das durchschnittlich nach etwa 10 Minuten erreicht, bei den Wasserzentrifugen dauert es meist zirka 15 Minuten. Wo keine Zentrifuge vorhanden ist, genügt auch ein einfaches Stehenlassen der Röhrchen an kühlem Ort. Nur muß man dann meist mehrere Stunden abwarten und die schließliche Ausbeute an Serum ist nicht so groß wie beim Zentrifugieren; auch ist meist keine so völlige Klarheit des Serums zu erreichen. Man kann die gefüllten Röhrchen vor der Untersuchung einen Tag, eventuell sogar länger, aufbewahren, ohne daß das Resultat dadurch wesentlich beeinflußt wird. Doch empfiehlt es sich, Röhrchen, die man längere Zeit aufbewahren oder transportieren muß, zuzuschmelzen, was sich leicht über jeder Flamme, sogar über der eines Streichholzes, bewerkstelligen läßt.

Zur Entleerung des Serums werden beide Schenkel des Röhrchens an der Grenze zwischen Serum und Blutkuchen mit einer Glasfeile leicht angefeilt. Dann wird das Röhrchen mit einem Tuch abgewischt (damit der Glasstaub nicht später auf die Prismen des Refraktometers gelangt). Nun nimmt man den U-förmigen Teil des Röhrchens zwischen die Finger der einen, die beiden Schenkel zwischen die Finger der anderen Hand und bricht beide Schenkel gleichzeitig ab. In diesen hat man nun das gesamte Serum. Um mit Leichtigkeit einen größeren Tropfen Serum auf das Prisma fließen zu lassen, ist es zweckmäßig, vorher das Serum in ein Glasröhrchen zu vereinigen. Zu dem Zweck bringt man in annähernd wagrechter Haltung die beiden abgebrochenen Enden der Rohrschenkel aneinander und läßt durch Heben des einen Röhrchens das Serum ohne Luftblasen in das andere Röhrchen hinüberfließen. Aus dem Röhrchen läßt man nun 1—2 Tropfen Serum auf das Refraktometerprisma fließen und verfährt weiterhin wie oben beschrieben (S. 85 ff. u. 94 ff.).

Berechnung: Die am Eintauchrefraktometer abgelesenen Skalenteile (Mittelwerte) müssen mit Hilfe von Tabelle II in die Zahl des Brechungsindex umgerechnet werden. Denn 1 Skalenteil entspricht in verschiedenen Höhen der Skala einem verschieden großen Brechungswert. Einen richtigen Vergleichswert gibt also nur der ausgerechnete Brechungskoeffizient. Für wissenschaftliche Untersuchungen ist dieser Wert der allein exakte, für praktische, insbesondere klinische Untersuchungen ist es angenehm, einen übersichtlicheren Ausdruck zu besitzen. *Strauss* und *Chajes* haben deshalb aus der Refraktion den (approximativen) Gesamtstickstoffgehalt des Serums berechnet. Für noch demonstrabler halte ich die Berechnung des Eiweißgehaltes, die natürlich auch nur eine approximative sein kann. Sie beruht darauf, daß das Eiweiß eine relativ hohe Lichtbrechung besitzt, daß der Eiweißgehalt weitaus die größte Menge aller gelösten Substanzen des Serums ausmacht und daß die neben dem Eiweiß vorhandenen lichtbrechenden Substanzen im Blutserum in relativ konstanter Menge enthalten sind. In Fällen, in denen diese letztere Voraussetzung nicht zutrifft (z. B.

bei starker Überladung des Blutes mit Harnstoff, Fett, Gallenbestandteilen etc.), muß von der Umrechnung in den Eiweißwert abgesehen werden. Zur bequemen Umrechnung habe ich mit besonderer Berücksichtigung des Eintauchrefraktometers nachfolgende Tabelle III ausgearbeitet.

Tabelle III.

Tabelle zur direkten Umrechnung der Skalenteile des Eintauchrefraktometers bei 17·5° C in Eiweißprozente (nach *Reiss*).

Brechungsindices zu nebenstehenden Skalenteilen	Blutserum		
	n_D für destilliertes Wasser 1·33320 n_D für die Nichteiweißkörper 0·00277 n_D für 1% Eiweiß 0·00172		
	Skalenteil	Eiweiß in Prozent	Differenz von Eiweiß für 1 Skalenteil
1·33896	30	1·74	0·220
1·34086	35	2·84	0·220
1·34275	40	3·94	0·218
1·34463	45	5·03	0·218
1·34650	50	6·12	0·216
1·34836	55	7·20	0·216
1·35021	60	8·28	0·214
1·35205	65	9·35	0·212
1·35388	70	10·41	

Die Tabelle gibt die Eiweißprozente von 5 zu 5 Skalenteilen an. Die zwischenliegenden Skalenteile und deren Bruchteile werden ähnlich wie in den Logarithmentafeln berechnet.

Beispiel:

Ablesungswerte von zwei Serumproben:

	I.	II.
1.	55·95	56·32
2.	56·00	56·38
3.	56·09	56·40
4.	56·22	56·38
5.	56·22	56·40
6.	56·24	56·38
7.	56·20	
8.	56·22	

Zur Berechnung werden die Ablesungen erst dann benutzt, wenn sie keinen Gang mehr zeigen, sondern um einen Mittelwert nur unbeträcht-

lich hin und her schwanken. Das ist bei der Probe I der Fall von der 4. Ablesung an, bei der Probe II von der 2. Ablesung an. Demzufolge sind die Mittelwerte aus Probe I 56·22, aus Probe II 56·39 und der Mittelwert aus diesen beiden wiederum 56·31. Dieser letztere Wert dient zur Umrechnung in den Eiweißgehalt nach der Tabelle:

55 Skalenteile	=	7·20 % Eiweiß
1 Skalenteil	=	0·216 % „
0·3 Skalenteile	=	0·0648% „
56·3 Skalenteile	=	7·4808% Eiweiß.

Der Eiweißwert wird auf 1 Dezimale abgerundet, da der Berechnung eine größere Genauigkeit nicht zukommt. 56·3 Skalenteile entsprechen also 7·5% Eiweiß. Der Wert des Brechungsindex für 56·3 Skalenteile wird, wenn erforderlich, nach der früher angegebenen Tabelle berechnet. Er beträgt 1·34884. Es ist zu bemerken, daß die Eiweißzahlen, welche die Tabelle III angibt, um etwa 8—10% höher liegen als der aus dem koagulablen Stickstoff berechnete Eiweißgehalt, also mit diesem nicht unmittelbar vergleichbar sind. Es ist ferner zu bemerken, daß neuerdings von *Brailsford Robertson* etwas andere Zahlen angegeben worden sind, nämlich 0·00195 für 1% Gesamteiweiß; für die Summe der Nichteiweißkörper nahm *Robertson* den Brechungswert einer $\frac{M}{6}$ Na Cl-Lösung = 0·00157 an.

Bestimmung der einzelnen Eiweißkörper des Blutserums.

Brailsford Robertson hat die refraktometrische Methode zu einer quantitativen Bestimmung der einzelnen Eiweißkörper des Blutserums ausgebaut.

Schon *Reiss* hatte die Lichtbrechung der einzelnen Eiweißkörper untersucht und Differenzen, besonders zwischen Albumin und Globulin gefunden. *Robertson* hat diese Angaben im wesentlichen bestätigt.

In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Zahlen beider Autoren, die gut miteinander übereinstimmen, zusammengestellt:

	Euglobulin (unlösliches Globulin)	Pseudoglobulin I	Pseudoglobulin II	Kristallisiertes Albumin	Amorphes Albumin
Reiss	0·00230	0·00224	0·00230	0·00201	0·00183
Brailsford Robertson	0·00229	—			0·00177

Die Zahlen der Tabelle entsprechen dem Brechungsanteil von 1% Eiweiß in wässeriger Lösung bei 17·5° C. Der Brechungsindex einer 1%igen Euglobulinlösung beträgt demnach 0·00230 + 1·33320, dem Brechungsindex des destillierten Wassers, also 1·33550. Hat man also die verschiedenen Eiweißkörper voneinander getrennt, so kann man auf refraktometrischem

Wege ihre Mengenverhältnisse ermitteln. *Robertson*[1]) beschreibt seine Methode folgendermaßen:

1. Ein genau abgemessenes Volumen, gewöhnlich 10 *cm*³, frischen geschlagenen und zentrifugierten Serums wird mit destilliertem Wasser auf das zehnfache verdünnt. Durch diese Lösung wird Kohlensäure in gutem Tempo (zwei oder drei Blasen pro Sekunde) wenigstens 1 Stunde lang durchgetrieben. Den so erhaltenen Niederschlag läßt man 12—16 Stunden absetzen. Die darüber befindliche Flüssigkeit wird dann vorsichtig dekantiert und in 2 Zentrifugengläschen zu je 50 *cm*³ zentrifugiert, um alle Flöckchen zu Boden zu reißen, die beim Dekantieren mit hinübergeschwemmt worden sind. Inzwischen wird der Glaszylinder, welcher den Niederschlag enthält, mit destilliertem Wasser auf 100 *cm*³ aufgefüllt und der Inhalt kräftig durcheinandergeschüttelt. Die Stammflüssigkeit, in der durch energisches Zentrifugieren in einigen Minuten alle Spuren von Globulin zu Boden gerissen sind, wird aus den Zentrifugenröhrchen abgegossen, in deren Kuppe der fest zusammengeballte Niederschlag zurückbleibt. Zu diesem wird jetzt die Suspension des Globulins in destilliertem Wasser zugegossen und der Zylinder mit wenigen Kubikzentimetern destillierten Wassers nachgespült. Nun wird wieder energisch zentrifugiert und man hat nach wenigen Minuten den gesamten Niederschlag als dichten Bodensatz in den Kuppen der Zentrifugiergläser. Die Flüssigkeit wird abgegossen und dem einen der beiden Zentrifugierröhrchen 1 *cm*³ $\frac{n}{10}$ KOH oder NaOH und 2 oder 3 *cm*³ destillierten Wassers zugesetzt. Sobald alles Globulin im ersten Röhrchen gelöst ist, wird sein Inhalt in das zweite Röhrchen übergegossen und sorgfältig mit 3 oder 4 *cm*³ destillierten Wassers nachgespült. Sobald das Globulin im zweiten Röhrchen völlig gelöst ist, wird sein Inhalt und das nachgespülte Wasser in einen engkalibrierten Meßzylinder übergeführt und mit destilliertem Wasser auf 10 *cm*³ gebracht, d. h. also auf das ursprüngliche Volumen des Serums, aus dem das Globulin ausgefällt worden war. Der Brechungsindex dieser Lösung und der von $\frac{n}{100}$ KOH oder NaOH werden bei der gleichen Temperatur bestimmt. Der Unterschied zwischen den beiden Werten, dividiert durch 0·00229, ergibt den Prozentgehalt an unlöslichem Globulin im ursprünglichen Serum.

2. Zu einem genau abgemessenen Volumen desselben Serums wird das gleiche Volumen gesättigter Ammoniumsulfatlösung zugesetzt und die so ausgefällten Globuline abfiltriert. Das Filtrat wird gesammelt, mit Wasser auf die Hälfte verdünnt und der Brechungsindex der so erhaltenen Mischung bestimmt. Ferner wird der Brechungsindex einer ¹/₄ gesättigten Ammoniumsulfatlösung gemessen. Die Differenz zwischen den beiden Werten wird mit 4 multipliziert und davon 0·00157 (der Brechungsanteil der Nichteiweißkörper des Serums) abgezogen. Der Rest ergibt die Gesamtrefraktion

[1]) Journ. of biological chemistry. Vol. XIII, pag. 325. 1912.

der Albumine; durch 0·00177 dividiert, entspricht er dem Prozentgehalt des Serums an Albumin. (0·00177 ist eigentlich die Zahl für amorphes Albumin. Die gleichzeitige Anwesenheit von kristallisiertem Albumin verursacht jedoch nach *Robertson* keinen wesentlichen Fehler in der Berechnung.)

3. Es wird der Brechungsindex des nativen Serums und derjenige einer $\frac{n}{6}$-NaCl-Lösung bestimmt. Die Differenz der beiden Werte entspricht der Gesamtrefraktion der Eiweißkörper des Serums. Zieht man hiervon den oben erhaltenen Wert für die Gesamtrefraktion der Albumine ab, so erhält man die Gesamtrefraktion der Globuline. Diese Zahl, durch 0·00229 dividiert, ergibt den Prozentgehalt des Serums an Gesamtglobulin.

4. Die Summe des Prozentgehaltes an Albumin und Gesamtglobulin liefert den prozentualen Eiweißgehalt des Serums. Eventuell kann dieser Wert durch eine Bestimmung des Koagulatstickstoffs des angewandten Serums kontrolliert werden.

Die Methode von *Brailsford Robertson* liefert also folgende prozentualen Werte: Gesamteiweiß, Gesamtglobulin, unlösliches Globulin und Albumin.

b) Fibrinogenbestimmung.

Winternitz[1]) hat zur Bestimmung des Fibrinogens den Brechungsindex des Serums mit dem des Plasmas verglichen. Zur Plasmagewinnung wurde das Blut in einer Hirudin enthaltenden Glasdose aufgefangen, schnell gemischt und in ein verschließbares Gefäß umgefüllt. Gleichzeitig wurde eine andere Blutprobe zur Serumgewinnung entnommen. Plasma sowie Serum wurden nun durch Zentrifugieren oder Abstehenlassen gewonnen und refraktometrisch untersucht. Aus der Differenz des berechneten Eiweißgehaltes ergibt sich der Wert des Fibrinogens. *Winternitz* hat diese Untersuchungen besonders bei Syphilis angestellt. Beispielsweise war der Eiweißgehalt des Serums 8·92%, derjenige des Plasmas 9·62%, folglich der Gehalt an Fibrinogen 0·70%. Das bedeutet eine Vermehrung des Fibrinogens, denn der normale Gehalt ist etwa 0·46%. Die refraktometrisch erhaltenen Differenzen zwischen Plasma und Serum stimmten gut mit den zur Kontrolle angestellten chemischen Fibrinogenuntersuchungen überein. Dennoch ist, wie *Winternitz* selbst hervorhebt, die Methode keine exakte quantitative Fibrinogenbestimmung. Denn einmal haftet dem Serum ein kleiner Fibrinogenrest an, ferner können bei der Gerinnung auch andere Stoffe als Eiweißkörper in quantitativ verschiedenem Anteil im Blutkuchen zurückbehalten werden und endlich ist es möglich, daß bei der Trennung des Fibrinogens vom übrigen Eiweiß eine andere als rein subtraktive Beeinflussung des Brechungskoeffizienten stattfindet. Bei der Umständlichkeit der chemischen Fibrinogenbestimmung kann die refraktometrische Methode

[1]) Arch. f. Dermatol. u. Syphilis. **51**. H. 2 u. 3 (1910).

jedoch in Fällen, in denen es nur auf approximative Werte ankommt, wohl benützt werden.

c) Bestimmung des Blutkörperchenvolumens.

Bence[1] hat folgende Methode angegeben:

Es sei „S" die Menge eines beliebigen Serums, „R" dessen Refraktionsindex, „K" die Menge einer 0·9%igen Kochsalzlösung, deren Refraktionsindex bei 18° C 1·3342 beträgt, wenn der des Wassers 1·3328 ist. Wird nun „S" mit „K" vermengt, so liegt der Refraktionsindex des Gemisches zwischen 1·3342 und „R". Derselbe betrage „R_x". *Bence* fand nun, daß $S\,(R - 1{\cdot}3328) + K\,(1{\cdot}3342 - 1{\cdot}3328) = (S + K)\,(R_x - 1{\cdot}3328)$ ist.

Sind R, K, R_x bekannt, so kann S berechnet werden:

$$S = \frac{K\,(R_x - 1{\cdot}3342)}{R - R_x}.$$

Wird also 100 Teilen Blut eine bekannte Menge 0·9%iger Kochsalzlösung zugesetzt, so kann die in 100 Teilen Blut enthaltene Serummenge berechnet werden, sobald R und R_x ebenfalls bekannt sind. Der Abzug der Serummenge von der gesamten Blutmenge ergibt das Blutkörperchenvolumen.

Das defibrinierte Blut wird in kalibrierten Kapillaren aufgesaugt und ein Teil der Proben mit verschiedenen Mengen 0·9%iger Kochsalzlösung versetzt. Nach Absetzen des Serums wird das reine Serum und die Verdünnungen, ebenso wie die reine 0·9%ige Kochsalzlösung refraktometrisch untersucht und die Werte in obenstehende Gleichung eingesetzt. Durch die Anwendung verschiedener Verdünnungen hat man eine bequeme Kontrolle. *Bence* hat seine Resultate verglichen mit gleichzeitigen Leitfähigkeitsbestimmungen und eine gute Übereinstimmung gefunden.

2. Ex- und Transsudate.

Für die Untersuchung seröser Flüssigkeiten ist auch da, wo größere Mengen zur Verfügung stehen, die Untersuchung einer kapillaren Schicht zwischen den beiden Prismen eines Refraktometers der Eintauchmethode vorzuziehen. Denn die serösen Flüssigkeiten sind in dicken Schichten selten so lichtdurchlässig, daß eine scharfe Grenzlinie im Refraktometer entsteht. Für Ex- und Transsudate habe ich[2] nachstehende Tabelle berechnet, welche es ermöglicht, den gefundenen Wert in Eiweiß auszudrücken.

[1]) Zentralbl. f. Physiol. Bd. 19. S. 198 (1905). Ferner in *Korányi* und *Richter*, Physik. Chemie und Medizin. Leipzig 1908. S. 24.
[2]) Deutsche Naturforschergesellsch. Breslau 1904. II. Teil. 2. S. 36.

Tabelle IV.

Tabelle zur direkten Umrechnung der Skalenteile des Eintauchrefraktometers bei 17·5° C in Eiweißprozente (nach *Reiss*).

Brechungsindizes zu nebenstehenden Skalenteilen	Ex- und Transsudate n_D für destilliertes Wasser 1·33320 n_D für die Nichteiweißkörper 0·00244 n_D für 1% Eiweiß 0·00184		
	Skalenteil	Einweiß in Prozent	Differenz von Eiweiß für 1 Skalenteil
1·33590	22	0·14	0·210
1·33628	23	0·35	0·210
1·33667	24	0·56	0·210
1·33705	25	0·77	0·206
·33896	30	1·80	0·206
134086	35	2·83	0·206
1·4275	40	3·86	0·205
1·3463	45	4·89	0·202
1·3450	50	5·90	0·202
1·3436	55	6·91	0·202
1·3501	60	7·92	0·200
1·3526	65	8·92	0·198
1·3533:	70	9·91	

Für Ex und Transsudate gilt in erhöhtem Maße, was schon für die Untersuchung des Blutserums hervorgehoben wurde, daß ein exakter Ausdruck für die physikalische Größe nur der Brechungskoeffizient selbst ist. Die Eiweißberechnung ist bei serösen Flüssigkeiten noch ungenauer als im Blutserum, denn einmal ist das Mischungsverhältnis der verschiedenen Eiweißkörper in Ex- und Transsudaten weniger konstant als im Blutserum. (Der Brechungskoeffizient ist für die verschiedenen Eiweißkörper verschieden groß.) Ferner ist Menge und Verhältnis der anderen Substanzen in Ex- und Transsudaten wechselnder als im Blutserum und endlich ist der Eiweißgehalt, insbesondere bei reinen Transsudaten, verhältnismäßig gering, so daß er für die Lichtbrechung nicht die ausschlaggebende Rolle spielt wie im Blutserum

Neben den Ergüssen in die Brust- und Bauchhöhle können in analoger Weise untersucht werden: Zystenflüssigkeit, der Inhalt von spontan oder

durch Vesikantien entstandenen Bläschenbildungen der Haut, Ödemflüssigkeit, Lymphe etc.

3. Zerebrospinalflüssigkeit.

Die durch die Lumbalpunktion oder auf anderem Wege entleerte Flüssigkeit kann ebenfalls refraktometrisch untersucht werden. Bei der geringen Menge des Eiweißes ist jedoch eine direkte Umrechnung in den Eiweißgehalt nicht angängig. Ich habe früher versucht, durch Bestimmung der refraktometrischen Differenz vor und nach dem Kochen auch hier eine Eiweißberechnung zu ermöglichen. Bei starkem Eiweißgehalt des Liquor läßt sich das auch annäherungsweise durchführen. Für die geringen Eiweißdifferenzen jedoch, wie sie bei der Diagnose der Tabes oder Paralyse in Betracht kommen, versagt diese Methode. Auch ist die Bestimmung des Brechungsindex vor und nach dem Kochen, wie ich seitdem in zahlreichen Untersuchungen auch für andere Körperflüssigkeiten feststellen konnte, kein exakter Maßstab für den Eiweißgehalt, weil beim Ausfallen des Eiweißes noch andere physikalische Änderungen eintreten, die den Brechungsindex beeinflussen. Will man also die Methode für Zerebrospinalflüssigkeit anwenden, so begnüge man sich mit der direkten Untersuchung der frischen Flüssigkeit und der Ausrechnung des Brechungskoeffizienten.

4. Harn.

Refraktometrische Untersuchungen des Harns sind angestelt worden von *Ellinger* [1], *Strubell* [2], *Grober* [3], *Malosse* [4], *Riegler* [5], *Utz* [6], *Arena* [7]) sowie von *Serkowski* und *Kraszewski.* [8]) Hierzu ist folgendes zu bemerken: Wenn man sich damit begnügt, den Brechungsindex des Urins als das anzusehen, was er ist, d. h. als den Ausdruck der Lichtbrechung sämtlicher im Urin gelöster Substanzen, so kann man natürlich auch den Urin refraktometrisch untersuchen. Man braucht hier nicht die Tropfenmethode anzuwenden, sondern kann, wenigstens bei klaren Urinen, das Refraktometer von *Pulfrich* direkt in die Flüssigkeit eintauchen. Allenfalls kann man aus der erhaltenen Zahl auch gewisse grobe Annäherungsschlüsse auf die Gesamtkonzentration des Urins machen. Doch liefert uns hierfür das spezifische Gewicht einen bequemeren und etwas richtigeren Ausdruck. Für weitere Rückschlüsse aus der Refraktometrie des Urins fehlen jedoch die Vorbedingungen, die beispielsweise bei der Untersuchung des Blutserums die Brauchbarkeit der refraktometrischen Methode garantieren.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. **44**. S. 256 (1891).
[2]) Deutsches Arch. f. klin. Med. Bd. **69**. S. 521 (1901).
[3]) Zentralbl. f. inn. Med. Bd. **21** (1900).
[4]) De quelques constantes physiques de l'urine. Thèse de Montpellier 1902.
[5]) Internat. Kongr. f. angew. Chem. Sektion VIII. A—B. Rom 1906. S. 167.
[6]) Pharmaz. Post. Bd. **40**. S. 455 (1907).
[7]) Atti della R. Accademia Medico-Chirurgica di Napoli. Bd. **64**. Nr. 1 (1910).
[8]) Wiener klin. Wochenschr. Bd. **26**. Nr. 24. S. 976 (1913

Man muß sich vor Augen halten, daß die physikalische Größe der Lichtbrechung einer Substanz von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Allerdings ist die Lichtbrechung im Prinzip eine additive Eigenschaft, d. h. die Lichtbrechung eines Moleküls setzt sich bei gleicher Dichte und gleicher Temperatur zusammen aus der Summe der Atomrefraktionen. Von dieser Grundregel gibt es jedoch sehr erhebliche Abweichungen, welche in der Hauptsache in den Einflüssen der Konstitution begründet sind. Die gleichen Atome können in verschiedenen Bindungen einen verschiedenen Wert der Lichtbrechung abgeben. Auch bei der Mischung resp. Entmischung verschiedener Substanzen können andere als rein additive Funktionen in Kraft treten. Ganz exakte Werte gibt also nur die refraktometrische Untersuchung von Lösungen einer einzigen Substanz. Approximative Bestimmungen kann man von solchen Flüssigkeiten erhalten, in denen zwar eine Summe von Substanzen gelöst ist, aber nur eine Substanz in variablen Mengen enthalten ist, während die anderen ganz oder nahezu konstant sind. Auch das gilt natürlich nur dann, wenn die in Betracht kommenden Substanzen keine Bindungen eingehen, die den Brechungsindex in spezifischer Weise beeinflussen. Im Blutserum sind die Nichteiweißkörper in relativ konstanter Menge enthalten. Der variable Anteil, das Eiweiß, stellt weitaus die größte Masse sämtlicher im Blutserum vorhandener Substanzen dar und hat überdies einen verhältnismäßig hohen Brechungsindex. Diese günstigen Umstände ermöglichen es beim Blutserum, einen Rückschluß auf seinen Konzentrationsgrad oder umgekehrt seinen Wassergehalt und eine annäherungsweise richtige Bestimmung seines Hauptbestandteiles zu machen. Ganz anders liegen die Verhältnisse im Urin. Hier haben wir ein Gemisch von außerordentlich vielen Substanzen, die unter physiologischen wie pathologischen Verhältnissen in ihrer gegenseitigen Relation starken Schwankungen unterworfen sind. Es herrscht hier nicht eine einzige Substanz in ihrer Menge bei weitem vor, sondern mindestens zwei Substanzen, der Harnstoff und das Chlornatrium, bilden die Hauptmasse der festen Stoffe. Außerdem sind noch zahlreiche andere Substanzen in nicht geringer Menge schon normalerweise vorhanden. Hierzu kommt das Neuauftreten größerer Mengen lichtbrechender Substanzen in Krankheitsfällen, z. B. Zucker und Eiweiß. Alle diese Substanzen sind also in außerordentlich wechselnder Menge enthalten und haben ein sehr verschiedenes Lichtbrechungsvermögen. Es ist vollkommen unmöglich, aus dem Brechungsindex dieses Gemisches einen Rückschluß auf die Quantität irgend einer bestimmten Substanz zu machen. Ebenso unmöglich ist es, aus dem Brechungsindex ohne Zuhilfenahme weiterer Bestimmungen andere physikalische Größen zu berechnen. Alle Formeln, die das versuchen, sind eo ipso unrichtig. Solche Formeln sind beispielsweise aufgestellt worden für das spezifische Gewicht, für den Gefrierpunkt, für das Molekulargewicht, ferner für den Trockenrückstand, den Gehalt an Zucker, Eiweiß, Harnstoff etc. Das spezifische Gewicht der verschiedenen im Urin vorhandenen Substanzen geht mit deren Lichtbrechung keineswegs parallel, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle V.

Vergleich von Brechungsindex und spezifischem Gewicht wichtiger im Harn vorkommender Substanzen.

1%ige Lösung von:	Brechungsindex	Spezifisches Gewicht
Eiweiß	0·00183—0·00230	0·0025
Chlornatrium	0·00175	0·0072
Chlorkalium	0·00134	0·0064
Dinatriumphosphat	0·00071	0·0040
Harnstoff	0·00145	0·0028
Traubenzucker	0·00142	0·0038

NB. Die Zahlen dieser Tabelle geben die Erhöhung an, die der Wert des destillierten Wassers durch Zusatz von 1% der genannten Substanzen erfährt.

Noch viel weniger hat die Lichtbrechung mit der Gefrierpunktserniedrigung zu tun, denn wir sehen, daß Körper von sehr hohem Molekulargewicht, wie Eiweiß, einen hohen Brechungsindex haben, während sie den Gefrierpunkt nicht oder fast nicht beeinflussen. Dieser ist vielmehr fast ausschließlich von der Anzahl der Moleküle resp. Ionen abhängig, während die Lichtbrechung namentlich von der Natur der gelösten Substanzen beeinflußt wird. Diese Überlegungen zeigen, daß alle Formeln, welche mit Hilfe irgend einer Konstanten aus der Lichtbrechung auf die genannten anderen physikalischen Größen schließen wollen, unrichtig sein müssen. Daß trotzdem ein entfernter Parallelismus der verschiedenen Größen im Harne vorkommt, d. h., daß sehr konzentrierte Urine im allgemeinen einen höheren Brechungsindex, ein größeres spezifisches Gewicht und eine stärkere Gefrierpunktserniedrigung haben als sehr diluierte, ist selbstverständlich. Aber von einer Regelmäßigkeit dieses Verhaltens, welche die Anstellung von Berechnungen erlauben würde, kann keine Rede sein. Alle derartigen Versuche müssen daher als mißglückt bezeichnet werden und es kann an dieser Stelle auf die Wiedergabe der verschiedenen angegebenen Formeln verzichtet werden.

Etwas anderes ist es, wenn man den Urin vor und nach Entfernung einer bestimmten Substanz refraktometrisch untersucht und aus der Differenz Schlüsse zieht. So hat *Grober*[1]) eine Zucker- und Eiweißbestimmung im Urin ausgeführt.

Zur Zuckerbestimmung verfährt er folgendermaßen: In 2 Erlenmeyerkölbchen werden je 75—100 cm^3 des filtrierten zuckerhaltigen Urins gegossen. Das eine Kölbchen wird mit einem Wattepfropfen ziemlich fest verschlossen, das andere mit ca. 1 cm^3 ausgewaschener Hefe versetzt, mit einem Uhrschälchen bedeckt und beide 24—36 Stunden im Brutschrank aufbewahrt. Nachdem festgestellt ist, daß der vergärte Urin keinen Zucker mehr enthält, werden die beiden Urinproben filtriert und dann refrakto-

[1]) L. c.

metrisch untersucht. *Grober* fand, daß 1% Zucker 2·9 Skalenteile des Eintauchrefraktometers entsprechen. Zur Zuckerbestimmung wird also die Ablesungsdifferenz der beiden Proben durch 2·9 dividiert. *Grober* gibt folgende Tabelle an, aus der die Werte direkt abgelesen werden können.

Tabelle VI (nach *Grober*).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0·29	3·19	6·09	8·99	11·89	14·79	17·69	20·59	23·49	26·39
2	0·58	3·48	6·38	9·28	12·18	15·08	17·98	20·88	23·78	26·68
3	0·87	3·77	6·67	9·57	12·47	15·37	18·27	21·17	24·07	26·97
4	1·16	4·06	6·96	9·86	12·76	15·66	18·56	21·46	24·36	27·26
5	1·45	4·35	7·25	10·15	13·05	15·95	18·85	21·75	24·65	27·55
6	1·74	4·64	7·54	10·44	13·34	16·24	19·14	22·04	24·94	27·84
7	2·03	4·93	7·83	10·73	13·63	16·53	19·43	22·33	25·23	28·13
8	2·32	5·22	8·12	11·02	13·92	16·82	19·72	22·62	25·52	28·42
9	2·61	5·51	8·41	11·31	14·21	17·11	20·01	22·91	25·81	28·71
10	2·90	5·80	8·70	11·60	14·50	17·40	20·30	23·20	26·10	29·00

Man sucht sich im Quadrate die Zahl, die der Ablesungsdifferenz entspricht und findet senkrecht über der betreffenden Reihe die Prozentzahl, links davon die Promillezahl. Z. B. 13·63 Ablesungsziffer entspricht 4·7% Zucker.

Zur Eiweißbestimmung schlägt *Grober* vor, 2 Portionen Urin mit der gleichen Menge verdünnter Essigsäure anzusäuren, in dem einen das Eiweiß durch Kochen auszufällen, beide zu filtrieren und refraktometrisch zu untersuchen. Die Differenz der abgelesenen Skalenteile beider Portionen ergibt durch 3 dividiert den Prozentgehalt an Eiweiß.

Diese von *Grober* angegebenen Methoden sind im Prinzip zweifellos richtig und werden häufig auch annähernd stimmende Werte ergeben. Es wird sich nur empfehlen, daß man statt der Skalenteile immer die Zahlen des Brechungsindex der Berechnung zugrunde legt und auch die Werte für Zucker und Eiweiß in den Zahlen des Brechungsindex ausdrückt (vgl. Tabelle V). Einige theoretische Einwendungen müssen jedoch auch gegen diese Methode erhoben werden. Bei der Vergärung von Zucker können eine Reihe weiterer Veränderungen eintreten, welche an sich die physikalische Größe der Lichtbrechung beeinflussen. Sofern diese Veränderungen qualitativ und quantitativ immer die gleichen sind, würden sie keinen Fehler bedingen. Ob das aber der Fall ist, muß dahingestellt bleiben. Beim Ausfällen von Eiweiß werden ebenfalls sowohl chemische als auch besonders physikalische Änderungen herbeigeführt. Die letzteren bestehen namentlich darin, daß das koagulierende Eiweiß noch andere Substanzen mitreißt. Ich habe eine große Anzahl entsprechender Untersuchungen angestellt, in-

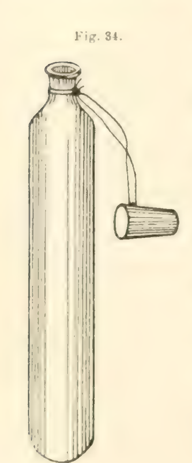
dem ich nach Zusatz sowohl von Essigsäure wie von Kaliumbiphosphat und nachherigem Kochen das Eiweiß möglichst vollständig ausfällte. Zur Vermeidung der Verdunstung habe ich die Erhitzung im zugeschmolzenen Glasröhrchen im Wasserbade ausgeführt. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln gelang es mir nicht, wirklich gleichmäßige Resultate zu erzielen, was auf die oben angeführten Gründe zurückzuführen sein dürfte. Ich habe daher von dieser Methode Abstand genommen.

Im ganzen also muß gesagt werden, daß die bisherigen Untersuchungen eine praktische Verwertbarkeit der Refraktometrie des Urins nicht gewährleisten.

5. Mageninhalt.

Zur Motilitätsbestimmung des Magens haben *Strauss*[1]) sowie *Strauss* und *Leva*[2]) eine Methode ausgearbeitet, die nach einem bestimmten Probefrühstück die Fettmenge des Magens auf refraktometrischem Wege ermittelt. Hierzu wird gewöhnlich das Milchfettrefraktometer benutzt, dessen Skala den Brechungsindizes von 1·33—1·42 entspricht. Auch das *Abbé*sche Refraktometer mit heizbaren Prismen kann benutzt werden, doch müßte man sich dann eine besondere Fettabelle berechnen. Die Skala des Eintauchrefraktometers reicht für diese Bestimmungen nicht aus. Den Gang der Untersuchung beschreiben *Strauss* und *Leva* ungefähr folgendermaßen:

Fig. 34.



Der zu Untersuchende erhält auf nüchternen Magen 400 *cm*³ Tee und ein Päckchen Fettzwieback von 50 *g* Gewicht. In dieser Menge Fettzwieback (hergestellt von *F. W. Gumbert*, Berlin C., Königstraße 22) sind 5·6 *g* Milchfett enthalten. Nach einer Stunde wird der Magen ausgehebert, und zwar zunächst in der gewöhnlichen Weise (Portion 1), dann wird mit 100 *cm*³ Wasser nachgespült (Portion 2) und schließlich mit 1—3 *l* Wasser völlig rein gewaschen (Portion 3). Portion 1 und 2 wird zunächst zur Schichtung angesetzt und dann filtriert. Der gesamte Filterrückstand dieser beiden Portionen, sowie der Bodensatz und allenfalls die oberste schaumige Schicht von Portion 3 wird in ein graduiertes verschließbares Sammelglas zusammengegossen. Von diesem genau abgemessenen Material werden zwei Proben zur Fettbestimmung nach *Wollny* entnommen.

[1]) Deutsche Ärztezeitung. H. 4 (1901).

[2]) Deutsche med. Wochenschr. S. 1171 (1907). — Zeitschr. f. klin. Med. Bd. **65**. S. 161 (1908).

Für die Ausführung der refraktometrischen Fettbestimmung sind erforderlich:

1. Milchfettrefraktometer nach *Zeiss-Wollny.*
2. Mehrere Milchfläschchen oder Milchröhrchen nach *Wollny*, die ca. 40 *cm*³ fassen (vgl. Fig. 34).
3. Eine 20 *cm*³ fassende Pipette zur Entnahme des Materials (*Strauss* und *Leva* benutzen hierzu eine Kugelpipette, die unten nicht spitz zuläuft, sondern weit ist, damit alle festeren Bröckelchen des Materials ungehindert aufgenommen werden können).
4. Eine 4 *cm*³ fassende Pipette für den Äther.
5. Mehrere dünne, an beiden Enden offene, gleichmäßig weite Glasröhrchen zur Entnahme der Fettätherlösung.
6. Eine Tropfflasche mit Eisessig.
7. Äther (spez. Gew. 0·720), durch Umschütteln mit Wasser zu sättigen (auf $^1/_2$ *l* Äther etwa 50 *cm*³ Wasser).
8. Eine Kupferkalilösung von folgender Zusammensetzung:

   500 *cm*³ 50%iger Kalilauge,
   250 *cm*³ destilliertes Wasser,
   250 *cm*³ Glyzerin,
   120 *g* Kupferkarbonat; letzteres ist erst mit dem Glyzerin anzureiben.

Die Fettbestimmungen gestalten sich nach dem *Wollny*schen Verfahren, das *Strauss* und *Leva* für ihre Zwecke nur wenig abgeändert haben, folgendermaßen:

In 2 Milchfläschchen gießt man je 20 *cm*³ des durch Umschütteln gut durchgemischten Materials; dazu kommen 3 Tropfen Eisessig und 1 *cm*³ der Kupferkalilösung. Nachdem man dann die zugestöpselten Fläschchen ca. 3 Minuten lang ganz zart durchgeschüttelt hat, fügt man 4 *cm*³ Äther hinzu, stöpselt rasch wieder zu und schüttelt etwa 5 Minuten lang kräftig durch, und zwar entweder mit der Hand, wobei man die Fläschchen, um sie nicht zu sehr zu erwärmen, am besten in ein Tuch einhüllt oder mit Hilfe eines Schüttelapparates. Die Proben werden dann mindestens 5 Minuten lang zentrifugiert. Es bildet sich dabei eine sehr schöne Fettätherschicht, die meistens ganz klar und oft grünlich oder gelblich gefärbt ist. Um diese Fettätherlösung auf ihren Brechungsexponenten hin zu prüfen, lockert man den Stopfen des Fläschchens, legt dasselbe behutsam fast ganz vertikal, dann zurück in eine schräge Lage, wodurch sich eine lange Fettätherschicht bildet, und entnimmt mit einem für jeden Versuch reinen Glasröhrchen ein kleines Quantum von der ätherischen Fettlösung, das man durch die kleine Öffnung am Prismengehäuse des festgeschlossenen Refraktometers zwischen die Prismenflächen bringt. Man liest nun durch das Okular des Refraktometers die Skalenteile des **Milch**refraktometers ab, wie eingangs (S. 87) besprochen.

Tabelle VII (nach *Wollny*).

Tabelle für das Milchfettrefraktometer zur direkten Umrechnung der Skalenteile in Milchfettprozente.

S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %
20·1	—	25·1	0·37	30·1	0·86	35·1	1·40	40·1	1·97
2	—	2	0·38	2	0·87	2	1·41	2	1·98
3	—	3	0·38	3	0·88	3	1·42	3	2·00
4	—	4	0·39	4	0·89	4	1·43	4	2·01
5	—	5	0·40	5	0·90	5	1·44	5	2·02
6	0	6	0·41	6	0·91	6	1·46	6	2·03
7	0·01	7	0·42	7	0·92	7	1·47	7	2·05
8	0·01	8	0·43	8	0·93	8	1·48	8	2·06
9	0·02	9	0·44	9	0·94	9	1·49	9	2·07
21·0	0·03	26·0	0·45	31·0	0·95	36·0	1·50	41·0	2·08
1	0·04	1	0·46	1	0·96	1	1·51	1	2·09
2	0·04	2	0·47	2	0·97	2	1·52	2	2·11
3	0·05	3	0·48	3	0·98	3	1·53	3	2·12
4	0·06	4	0·49	4	0·99	4	1·54	4	2·13
5	0·07	5	0·50	5	1·00	5	1·55	5	2·15
6	0·08	6	0·51	6	1·02	6	1·57	6	2·16
7	0·08	7	0·52	7	1·03	7	1·58	7	2·17
8	0·09	8	0·53	8	1·04	8	1·59	8	2·19
9	0·10	9	0·54	9	1·05	9	1·60	9	2·20
22·0	0·11	27·0	0·55	32·0	1·06	37·0	1·61	42·0	2·21
1	0·12	1	0·56	1	1·07	1	1·62	1	2·22
2	0·13	2	0·57	2	1·08	2	1·63	2	2·24
3	0·13	3	0·58	3	1·09	3	1·64	3	2·25
4	0·14	4	0·59	4	1·10	4	1·65	4	2·26
5	0·15	5	0·60	5	1·11	5	1·66	5	2·28
6	0·16	6	0·61	6	1·13	6	1·68	6	2·29
7	0·17	7	0·62	7	1·14	7	1·69	7	2·30
8	0·17	8	0·63	8	1·15	8	1·70	8	2·32
9	0·18	9	0·64	9	1·16	9	1·71	9	2·33
23·0	0·19	28·0	0·65	33·0	1·17	38·0	1·72	43·0	2·34
1	0·20	1	0·66	1	1·18	1	1·73	1	2·35
2	0·21	2	0·67	2	1·19	2	1·75	2	2·37
3	0·21	3	0·68	3	1·20	3	1·76	3	2·38
4	0·22	4	0·69	4	1·21	4	1·77	4	2·39
5	0·23	5	0·70	5	1·22	5	1·78	5	2·41
6	0·24	6	0·71	6	1·24	6	1·79	6	2·42
7	0·25	7	0·72	7	1·25	7	1·81	7	2·43
8	0·25	8	0·73	8	1·26	8	1·82	8	2·45
9	0·26	9	0·74	9	1·27	9	1·83	9	2·46
24·0	0·27	29·0	0·75	34·0	1·28	39·0	1·84	44·0	2·47
1	0·28	1	0·76	1	1·29	1	1·85	1	2·48
2	0·29	2	0·77	2	1·30	2	1·87	2	2·50
3	0·29	3	0·78	3	1·31	3	1·88	3	2·51
4	0·30	4	0·79	4	1·32	4	1·89	4	2·52
5	0·31	5	0·80	5	1·33	5	1·90	5	2·54
6	0·32	6	0·81	6	1·35	6	1·91	6	2·55
7	0·33	7	0·82	7	1·36	7	1·92	7	2·56
8	0·34	8	0·83	8	1·37	8	1·94	8	2·57
9	0·35	9	0·84	9	1·38	9	1·95	9	2·59
25·0	0·36	30·0	0·85	35·0	1·39	40·0	1·96	45·0	2·60

S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %
45·1	2·61	50·1	3·34	55·1	4·15	60·1	5·02	65·1	5·99
2	2·63	2	3·35	2	4·16	2	5·04	2	6·01
3	2·64	3	3·37	3	4·18	3	5·06	3	6·03
4	2·65	4	3·38	4	4·20	4	5·08	4	6·05
5	2·67	5	3·40	5	4·21	5	5·10	5	6·07
6	2·68	6	3·41	6	4·23	6	5·11	6	6·09
7	2·70	7	3·43	7	4·25	7	5·13	7	6·11
8	2·71	8	3·44	8	4·27	8	5·15	8	6·13
9	2·73	9	3·46	9	4·29	9	5·17	9	6·15
46·0	2·74	51·0	3·47	56·0	4·30	61·0	5·19	66·0	6·18
1	2·76	1	3·48	1	4·32	1	5·20	1	6·20
2	2·77	2	3·50	2	4·34	2	5·22	2	6·22
3	2·78	3	3·51	3	4·35	3	5·24	3	6·24
4	2·80	4	3·53	4	4·37	4	5·26	4	6·26
5	2·81	5	3·54	5	4·39	5	5·28	5	6·28
6	2·83	6	3·56	6	4·41	6	5·30	6	6·30
7	2·84	7	3·57	7	4·42	7	5·32	7	6·32
8	2·86	8	3·59	8	4·44	8	5·34	8	6·34
9	2·87	9	3·61	9	4·46	9	5·36	9	6·36
47·0	2·88	52·0	3·63	57·0	4·47	62·0	5·38	67·0	6·39
1	2·90	1	3·64	1	4·49	1	5·39	1	6·41
2	2·91	2	3·66	2	4·51	2	5·41	2	6·43
3	2·92	3	3·68	3	4·52	3	5·43	3	6·45
4	2·94	4	3·69	4	4·54	4	5·45	4	6·47
5	2·95	5	3·70	5	4·56	5	5·47	5	6·49
6	2·97	6	3·72	6	4·58	6	5·49	6	6·51
7	2·98	7	3·73	7	4·60	7	5·51	7	6·53
8	3·00	8	3·75	8	4·61	8	5·53	8	6·55
9	3·01	9	3·77	9	4·63	9	5·55	9	6·57
48·0	3·02	53·0	3·79	58·0	4·65	63·0	5·57	68·0	6·60
1	3·04	1	3·80	1	4·66	1	5·59	1	6·62
2	3·05	2	3·82	2	4·68	2	5·61	2	6·64
3	3·07	3	3·84	3	4·70	3	5·63	3	6·66
4	3·08	4	3·86	4	4·72	4	5·65	4	6·68
5	3·10	5	3·87	5	4·74	5	5·67	5	6·71
6	3·11	6	3·89	6	4·76	6	5·69	6	6·73
7	3·13	7	3·91	7	4·77	7	5·71	7	6·75
8	3·15	8	3·93	8	4·79	8	5·73	8	6·77
9	3·16	9	3·94	9	4·81	9	5·75	9	6·79
49·0	3·17	54·0	3·96	59·0	4·83	64·0	5·77	69·0	6·82
1	3·19	1	3·98	1	4·84	1	5·79	1	6·84
2	3·22	2	3·99	2	4·86	2	5·81	2	6·86
3	3·22	3	4·01	3	4·88	3	5·83	3	6·88
4	3·23	4	4·03	4	4·90	4	5·85	4	6·90
5	3·25	5	4·05	5	4·92	5	5·87	5	6·93
6	3·26	6	4·07	6	4·93	6	5·89	6	6·95
7	3·28	7	4·08	7	4·95	7	5·91	7	6·97
8	3·29	8	4·09	8	4·97	8	5·93	8	6·99
9	3·31	9	4·11	9	4·99	9	5·95	9	7·01
50·0	3·32	55·0	4·13	60·0	5·01	65·0	5·97	70·0	7·04

Mit Hilfe der *Wollny*schen Tabelle, die vorstehend wiedergegeben wird, kann man dann den Wert in Fettprozente umrechnen, ohne vorher die Zahl des Brechungskoeffizienten aufgesucht zu haben.

Die Temperatur soll während der Ablesung genau auf dem Nullpunkt des nach *Wollny* konstruierten Thermometers am Instrument stehen, was 17·5° C entspricht.

Die Prismenflächen sind nach jeder Ablesung mit Hilfe eines Woll- und dann Leinenläppchens oder mit japanischem Papier sorgfältig zu reinigen. Zur Wiederholung der Ablesung aus demselben Fläschchen ist es notwendig, dasselbe sehr rasch nach der ersten Entnahme der Fettätherlösung wieder zu verkorken. Aus jedem Fläschchen sind 2 Ablesungen zu machen.

Eine absolute Vorbedingung für ein exaktes Arbeiten mit dem Refraktometer ist die genaue Einstellung der Skala des Instrumentes auf den Nullpunkt der Tabelle für den bei der Analyse verwandten wassergesättigten Äther. Es kann sich nämlich die Skala des Refraktometers verschoben haben oder der Äther kann verunreinigt sein. Die Prüfung geschieht so, daß man einige Tropfen destillierten Wassers zwischen die Prismenflächen bringt, wonach die Grenzlinie des Schattens mit dem Nullpunkt der Skala übereinstimmen muß. Ist dies nicht der Fall, so wird die Stellschraube gelockert und man dreht unter Festhalten der mit Teilstrichen versehenen Trommel so lange das anliegende gekerbte Rädchen herum, bis der Nullpunkt der Skala mit der Grenzline haarscharf zusammenfällt; dann ist die Stellschraube wieder festzudrehen. Der wassergesättigte Äther muß in diesem richtig eingestellten Instrument dann die Zahl 20·6 ergeben, was nach der Tabelle 0 Fett entspricht. Stimmt dies nicht, so ist der Äther verunreinigt oder unbrauchbar.

Die Prozentzahl wird durch entsprechende Einsetzung der gesamten Menge des untersuchten Mageninhaltes in Gramme Fett umgerechnet. Bei normaler Magenmotilität finden sich auf diese Weise nach *Strauss* und *Leva* 0·8—2·5 *g* Fett. Höhere Zahlen sprechen für eine mehr oder weniger starke motorische Störung. Fettwerte unter 0·8 *g* sind im Sinne einer Hypermotilität zu deuten. Ein Fehler in der Bestimmung kann durch Fettspaltung bedingt werden. Im allgemeinen betragen die hierdurch bedingten Unterschiede nicht mehr als 15%. Ausnahmsweise kann auch eine stärkere Fettspaltung vorhanden sein. Alsdann wird der auf refraktometrischem Weg erhaltene Wert niedriger, weil bei dem *Wollny*schen Verfahren die Fettsäuren verseift werden und infolgedessen der Bestimmung entgehen.

* *

Zur Pepsinbestimmung im Mageninhalt vergleiche das Kapitel: „Wirkung von Fermenten, Bakterien und ähnliches“ (S. 117).

6. Milch.

Die refraktometrische Milchuntersuchung wird in der Nahrungsmittelkontrolle zur Erkennung von Fälschungen in größerem Maßstabe angewandt. Für die Untersuchung menschlicher Milch scheint das Verfahren noch wenig aufgenommen worden zu sein, obwohl es seiner Schnelligkeit und Exaktheit halber sehr der Berücksichtigung wert ist. Die Methode ist in minutiöser Weise von *Wollny* ausgebildet, jedoch erst von *Bayer* und *Neumann* [1]) veröffentlicht worden. Ich halte mich in der nachfolgenden Beschreibung zum Teil wörtlich an die Angaben dieser Autoren. Zu sämtlichen Bestimmungen in der Milch wird das Milchfettrefraktometer der Firma *Zeiss* benutzt.

a) Fettbestimmung.

Die *Wollny*sche Fettbestimmung in der Milch wurde im wesentlichen von *Strauss* und *Leva* für die Fettbestimmung des Mageninhaltes übernommen. Für die Apparatur kann daher auf die im vorigen Kapitel gemachten Angaben verwiesen werden. Neben den hier beschriebenen Apparaten hat *Wollny* noch ein besonderes Wasserbad mit Einsatz zur Aufnahme von 50 Milchröhrchen und der Ätherflasche angegeben. Dieses Wasserbad wird mit Hilfe eines Heißluftmotors oder einer Wasserturbine in Bewegung gehalten und durch Zugabe von warmem oder kaltem Wasser auf die Temperatur von 17·5° C gebracht. Es ist wohl nur erforderlich, wenn man eine sehr große Anzahl von Proben zu untersuchen hat. Ebenso kann wohl die Schüttelmaschine, welche 2 Kästen mit Einsätzen für Milchröhrchen enthält, bei einer geringen Anzahl von Untersuchungen durch die Hand des Experimentators ersetzt werden. Weniger entbehrlich dagegen ist eine Überlaufpipette zum Abmessen von 20 *cm*³ Milch und eine andere zum Abmessen von 4 *cm*³ Äther. Die letztere ist mit einer Kapillare versehen, die das Nachtropfen des Äthers verhindert. Die erforderlichen Reagenzien sind die gleichen wie bei der Untersuchung des Mageninhaltes nach *Strauss* und *Leva* (siehe oben).

Das Verfahren gestaltet sich folgendermaßen:

Mittelst einer Überlaufpipette werden von der gut durchgemischten Milchprobe 20 *cm*³ entnommen und in ein Zentrifugenröhrchen eingelassen. Dieses Röhrchen, dessen Kork mit einer Nummer versehen und festgebunden sein muß, kommt in das Wasserbad, das bereits auf eine Temperatur von 17·5° C gebracht ist. Die Milch soll selbstverständlich beim Abmessen auch dieselbe oder mindestens Zimmertemperatur haben. Man gibt dann aus einem Tropffläschchen 3 Tropfen Eisessig und ebenfalls mit einer Überlaufpipette, die wieder eine besondere Konstruktion hat, 4 *cm*³ des auf 17·5° temperierten und mit Wasser gesättigten Äthers, stopft das

---

[1]) Zeitschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. Bd. 13. S. 369 (1907).

Röhrchen dann schnell zu und bringt es in den Schüttelkasten, worin es entweder mittelst Hand-, elektrischen oder Wasserturbinenbetriebes 5 Minuten lang geschüttelt wird. Hierauf wird mittelst Eintauch- oder Revolverpipette (Spezialkonstruktion von *Wollny*) oder Bürette 1 cm^3 der Kupferkalilauge zugefügt, das Röhrchen dann so lange hin- und hergeneigt, bis eine völlige Lösung der Milch erreicht ist, was in einigen Minuten vor sich geht und auch ohne weiteres zu erkennen ist. Die Probe wird dann 5 Minuten lang zentrifugiert.

Das Röhrchen wird nun in das Temperierbad zurückgestellt, einige Zeit darin belassen und dann die abgeschiedene Ätherfettlösung auf ihren Brechungsexponenten hin geprüft.

Als Konservierungsmittel für Milchproben, welche refraktometrisch untersucht werden sollen, kann nach *Bayer* und *Neumann* eine Lösung von 258 *g* Kupferbichlorid zu 1 *l* Wasser gelöst angewandt werden (fünf Tropfen auf $^1/_2$ *l* Milch).

Der Brechungsexponent des Milchfettes selbst schwankt zwischen 40 und 46 Skalenteilen. Der hierdurch bedingte Fehler beträgt im äußersten Falle 0·5 Skalenteile des Refraktometers, die, wie die Milchfettabelle ergibt, nur einen Fehler von 0·07% Fett ausmachen; der Fehler kann in einem + oder — bestehen.

* * *

In ähnlicher Weise kann man auch in der Sahne eine Fettbestimmung vornehmen. Man erwärmt frische Magermilch, ermittelt deren Fettgehalt und stellt auf der Tarierwage eine Verdünnung von 1 Teil der zu untersuchenden Sahne und 9 Teilen Magermilch her. Die Verdünnung mit Magermilch ist erforderlich, weil das *Wollny*sche Verfahren stets Milch als Untersuchungskörper voraussetzt und eine Mischung von Wasser mit Milchfett wegen der verschiedenen Löslichkeit des Äthers in Wasser und Milch unrichtige Werte ergeben würde. Bei Sahne von unter 30% Fettgehalt ist es nicht nötig, die Verdünnung 1 : 10 zu nehmen, sondern nur bei fettreicher Sahne, weil der Fettgehalt der Verdünnung möglichst nicht mehr als 4% betragen soll. Der jeweilige Fettgehalt der Magermilch ist vom Fettgehalt der Sahne abzuziehen.

b) Prüfung der blauen Lösung der Milch.

Für die Zwecke der Nahrungsmittelkontrolle bietet die refraktometrische Ablesung der blauen unter der Ätherfettschicht sich befindenden Lösung, welche die fettfreie Trockensubstanz der Milch enthält, eine sehr bequeme Handhabe, um gleichzeitig mit der Bestimmung des Fettgehaltes auf künstlichen Wasserzusatz schließen zu können. Auch zu biologischen Zwecken kann dieses Verfahren Anwendung finden. Man verfährt dabei in der Weise, daß man ein zur Entnahme der Ätherfettlösung be-

stimmtes Röhrchen, welches man an einem Ende mit dem Finger verschließt, durch die Ätherfettschicht hindurch in die darunter befindliche blaue Lösung taucht, den Finger lüftet, wobei die blaue Lösung in dem Röhrchen aufsteigt, wieder mit dem Finger verschließt, dann einige Tropfen der blauen Lösung zwischen die Prismen des Refraktometers bringt und an der Skala mit Hilfe der Einstelltrommel den Refraktionswert abliest. Milchproben, deren blaue Lösung einen Refraktionswert unter 20 zeigt, sind als der Wässerung verdächtig zu bezeichnen, weil diese Zahl im allgemeinen einer fettreichen Trockensubstanz von 8% entspricht.

c) Prüfung des Milchserums.

Als Ausfällungsmittel für das Kasein ist für diese Zwecke besonders das von *Riegler*[1]) empfohlene Asaprol (naphtolsulfonsaures Kalzium) in zitronensaurer Lösung geeignet. Die Zusammensetzung der Lösung für refraktometrische Zwecke ist folgende: Man löst 30 *g* Asaprol und 55·8 *g* kristallisierte Zitronensäure bei Zimmertemperatur in Wasser auf und bringt die Lösung auf 1000 cm^3. Diese Lösung gibt im Milchfettrefraktometer die Zahl 8·5. Wenn letztere nicht vollständig erreicht ist, gibt man noch soviel Zitronensäure zu, bis diese Refraktionszahl erreicht ist. Zur Herstellung des Milchserums mischt man nun gleiche Teile (je 5 cm^3 Milch und Asaprollösung) in einem Reagenzglase zusammen, schüttelt einmal um und nimmt dann von der sich bald über dem gefällten Kasein bildenden klaren Serumlösung einige Tropfen mit Hilfe eines reinen Röhrchens für die refraktometrische Untersuchung heraus. Um das Absitzen nicht abwarten zu müssen, kann man auch so vorgehen, daß man ein kleines Wattebäuschchen in das Ende des Röhrchens schiebt und dann die Flüssigkeit durch dieses hindurch saugt. Das Serum wird dadurch klar filtriert, und kann dann sofort in das Refraktometer gebracht werden. Als Grenzzahl für den Verdacht der Wässerung bei Kuhmilch gilt die Refraktometerzahl 8·0. Für die Untersuchung der menschlichen Milch sind die Normalwerte noch festzulegen.

d) Bestimmung des Milchzuckers.

5 cm^3 Milch werden in einem Schüttelfläschchen mit 5 Tropfen einer 4%igen Chlorkalziumlösung versetzt, die Fläschchen dann verkorkt und mit Bindfaden zugebunden ins siedende Wasserbad gesetzt, darin 10 Minuten lang erhitzt und dann zum Erkalten ins Temperierbad gebracht. Zur Ablesung saugt man einige Tropfen des kalten Serums in ein Glasröhrchen, das an dem eingetauchten Ende behufs Filtration des Serums mit einem Baumwollstöpfchen versehen ist, bringt einige Tropfen der Flüssigkeit zwischen die Prismenflächen des Refraktometers und liest wiederum bei 17·5°

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 37. S. 22 (1898).

ab. Mit Hilfe nachstehender Tabelle erhält man direkt den Prozentgehalt an Milchzucker:

Tabelle VIII (nach *Wollny*).

Tabelle zur direkten Umrechnung der Skalenteile des Milchfettrefraktometers in Milchzuckerprozente.

Skalenteile	Milchzucker %	Skalenteile	Milchzucker %	Skalenteile	Milchzucker %	Skalenteile	Milchzucker %	Skalenteile	Milchzucker %	Skalenteile	Milchzucker %
3·1	1·75	5·1	2·80	7·1	3·82	9·1	4·84	11·1	5·85	13·1	6·86
2	1·80	2	2·85	2	3·87	2	4·89	2	5·90	2	6·91
3	1·85	3	2·91	3	3·93	3	4·95	3	5·95	3	6·97
4	1·90	4	2·96	4	3·98	4	5·00	4	6·00	4	7·02
5	1·96	5	3·01	5	4·03	5	5·05	5	6·05	5	7·07
6	2·01	6	3·06	6	4·08	6	5·10	6	6·10	6	7·12
7	2·07	7	3·11	7	4·13	7	5·15	7	6·15	7	7·17
8	2·12	8	3·16	8	4·18	8	5·20	8	6·20	8	7·22
9	2·18	9	3·21	9	4·23	9	5·25	9	6·25	9	7·27
4·0	2·23	6·0	3·26	8·0	4·28	10·0	5·30	12·0	6·30	14·0	7·33
1	2·29	1	3·31	1	4·33	1	5·35	1	6·35	1	7·38
2	2·35	2	3·36	2	4·38	2	5·40	2	6·40	2	7·43
3	2·40	3	3·42	3	4·44	3	5·45	3	6·46	3	7·48
4	2·45	4	3·47	4	4·49	4	5·50	4	6·51	4	7·53
5	2·50	5	3·52	5	4·54	5	5·55	5	6·56	5	7·58
6	2·55	6	3·57	6	4·59	6	5·60	6	6·61	6	7·63
7	2·60	7	3·62	7	4·64	7	5·65	7	6·66	7	7·68
8	2·65	8	3·67	8	4·69	8	5·70	8	6·71	8	7·73
9	2·70	9	3·72	9	4·74	9	5·75	9	6·76	9	7·78
5·0	2·75	7·0	3·77	9·0	4·79	11·0	5·80	13·0	6·81	15·0	7·84

Was die Genauigkeit dieses Verfahrens gegenüber dem gewichtsanalytischen anlangt, so haben die von *Bayer* und *Neumann* mitgeteilten Erfahrungen ergeben, daß die refraktometrische Milchzuckerbestimmung bei Kuhmilch hinreichend genau ist. Bei Milch von anderen Tieren hat das Verfahren jedoch versagt, weil die erhaltenen Sera eiweißhaltig und trüb bleiben. Ob bei der Prüfung menschlicher Milch das Verfahren anwendbar ist, steht dahin.

7. Wirkung von Fermenten, Bakterien und ähnliches.

Obermayer und *Pick*[1]) benutzten das *Pulfrich*sche Refraktometer und gingen in folgender Weise vor:

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden mit dem betreffenden Ferment versetzt, unter Toluolzusatz in den Brutschrank eingestellt und durch möglichst festen Verschluß sorgfältig vor Verdunstung geschützt.

[1]) *Hofmeisters* Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. Bd. 7. S. 331 (1906).

Unmittelbar vor dem Versuche wurde stets eine etwas größere Flüssigkeitsmenge, als zur Bestimmung nötig war, mit einer Pipette unterhalb der Toluolschicht dem Kölbchen entnommen und in einer größeren Eprouvette durch Luftdurchleitung von dem noch in der Flüssigkeit gelösten Toluol befreit. Das Durchleiten muß möglichst langsam geschehen, um ein Mitreißen von Flüssigkeitsteilchen zu verhindern; zur Verhütung von merklicher Verdunstung läßt man die Luft zuerst durch eine kleine mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche treten, worin sie sich mit Wasserdampf sättigt. So gelingt es leicht, die etwa 2—3 cm^3 fassende Flüssigkeit in 5—10 Minuten von Toluol völlig zu befreien. Diese Entnahme von Flüssigkeit wurde in entsprechenden Zeiträumen wiederholt. *Obermayer* und *Pick* untersuchten auf diese Weise die Wirkung von Emulsin auf Amygdalin und Salizin, von Ptyalin auf Dextrin, die Säurespaltung des Phloridzins, die Pepsin- und Trypsinwirkung auf Rinder- und Pferdeserum, Eiereiweiß und Eiweißspaltprodukte, die Säurespaltung der Eiweißkörper und die bakterielle Spaltung eiweißhaltiger Nährböden.

Die gleichen Autoren [1]) haben refraktometrisch den Grad der Eiweißausfällung bei der Präzipitinwirkung verfolgt.

Pepsinbestimmung im Magensaft.

Eine refraktometrische Pepsinbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der klinischen Magensaftuntersuchung hat *Schorer* [2]) ausgearbeitet. Seinem Vorgehen liegt die Feststellung von *Obermayer* und *Pick* (l. c.) zugrunde, daß durch die Pepsinverdauung einer Eiweißlösung deren Brechungsindex nicht geändert wird, daß also die durch die Pepsinwirkung entstandenen Eiweißabbauprodukte zusammen den gleichen Brechungsindex haben wie das native Eiweiß. Bestimmt man also den Brechungsindex einer unter Pepsinwirkung stehenden Eiweißlösung, entfernt daraus durch Fällung das noch unverdaute Eiweiß und bestimmt den Brechungsindex der jetzt nur noch Spaltungsprodukte enthaltenden Lösung, so ergibt die Differenz der beiden Brechungsindizes den Wert für das nicht gespaltene Eiweiß. Hieraus läßt sich wieder der Wert des gespaltenen Eiweißes berechnen, wenn die Gesamtkonzentration der Lösung an Eiweiß bekannt war. Im einzelnen geht *Schorer* folgendermaßen vor: 10 *g* eines reinen, feingepulverten Hühneralbuminpräparates werden langsam und unter ständigem Umschütteln in 200 cm^3 destillierten Wassers eingebracht, nach ca. 2 Minuten kräftig umgeschüttelt und mehrere Stunden stehen gelassen. Sodann wird die Lösung durch Zusatz von destilliertem Wasser auf das Volumen von 1000 cm^3 gebracht und refraktometrisch untersucht (Eintauchrefraktometer [3]). Der abgelesene Wert einer solchen Lösung entspricht gewöhnlich 18·5—18·9 Skalenteilen des Eintauchrefraktometers. Ergibt die

---

[1]) Ebenda. S. 455.

[2]) Berner Dissertation 1908.

[3]) Eventuell kann auch das *Abbé*sche Refraktometer benutzt werden.

Lösung mehr als 18·5 Skalenteile, so setzt man noch weiter destilliertes Wasser zu, bis der Refraktionswert von 18·5 Skalenteilen erreicht ist. Nach *Schorer* gibt eine Lösung von 0·5% Hühneralbumin am Refraktometer den Wert von 17·8—17·9 Skalenteilen. Die Lösung vom Refraktionswert 18·5 Skalenteilen enthält also 0·62% Eiweiß. Man hat nun etwas mehr als 1 *l* Eiweißlösung, der für eine größere Anzahl von Versuchen ausreicht. Diese Stammlösung wird unter einer Schicht Toluol ohne Umschütteln aufbewahrt, am besten in einem Gefäß mit Hebervorrichtung, dessen Glasrohr unter die Toluolschicht herabreicht. Von der Eiweißstammlösung werden 40 cm^3 genau abgemessen, mit 4 cm^3 Normalsalzsäure und 0·1 cm^3 des zu untersuchenden Magensaftes versetzt und durch erneutes Zufließenlassen von Eiweißstammlösung auf das Volumen von 50 cm^3 gebracht. Die Mischung wird umgeschüttelt und gut verschlossen im Thermostaten 24 Stunden bei 38—40° C stehen gelassen. Dann werden 10 cm^3 der Lösung zur refraktometrischen Bestimmung verwandt, weitere 20 cm^3 werden mit 1—2 Tropfen einer wässerigen 1%igen Lösung von Azolitmin *(Merck)* und mit soviel Normal-NaOH versetzt, bis der Umschlag von rot nach blau eintritt. Dem auf diese Weise neutralisierten Gemisch wird 1 Tropfen einer 5%igen Lösung von Eisessig zugesetzt, so daß die Flüssigkeit wieder deutlich rot wird und ein Niederschlag von Azidalbumin auftritt. Das so angesäuerte Gemisch wird in einem Reagenzglas oder Erlenmeyerkolben direkt über der Flamme längere Zeit gekocht, bis sich das native Eiweiß in Form eines flockigen Niederschlages vollständig abscheidet. Unter Umständen ist es nötig, während des Kochens mit einem Glasstab noch minimale Mengen Eisessiglösung hinzuzufügen. Die Lösung muß während des Kochens dauernd sauer reagieren, was an ihrer Farbe stets zu erkennen ist. Nun wird heiß filtriert, das Filter nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser auf 20 cm^3 gebracht und refraktometrisch untersucht. Die Differenz des Brechungswertes des ungefällten Verdauungsgemisches und des Filtrates gibt einen Maßstab für die proteolytische Kraft des untersuchten Magensaftes.

Beispiel:

Refraktionswert des unverdauten Gemisches	20·2	Skalenteile
„ „ Filtrates	19·0	„
Differenz	1·2	Skalenteile

Die Größe dieser Differenz ist der Menge des verdauten Eiweißes umgekehrt proportional. Aus der Menge der ursprünglich verwandten Eiweißlösung und der nach dem Kochen abgelesenen Differenz kann man die Eiweißmenge berechnen, die nicht verdaut worden ist. Im vorliegenden Beispiel entsprechen 1·2 Skalenteile 108 *mg* Eiweiß. Für praktische Zwecke ist zu bemerken: Bekommt man nach abgelaufener Versuchszeit Werte von 17·5—17·8 Skalenteilen, so kann man annehmen, daß nichts oder doch nur ganz minimale Mengen gespalten worden sind und kann sich die Arbeit des Ausfällens ersparen. Für die Differenzbestimmung teilt *Schorer* folgende Werte mit:

Carcinoma ventriculi . .	Differenz	2·1	Skalenteile
" " . .	"	1·4	"
Altes Ulcus ventriculi . (Verdacht auf Karzinom)	"	1·4	"
Karzinom des Ductus choledochus	"	1·1	"
Perniziöse Anämie . .	"	2·0	"
Ulcus ventriculi . . .	"	0·3	"

Das Verfahren von *Schorer* ist mit großer Exaktheit ausgearbeitet und dürfte für wissenschaftliche Bestimmungen sehr empfehlenswert sein. Für klinische Zwecke scheint es mir jedoch etwas zu mühsam. Vielleicht könnte man statt der Benutzung einer Eiweißlösung koaguliertes Eiweiß unter entsprechenden Kautelen (gleiche Oberfläche etc.) verwenden, bestimmte Mengen Magensaft und Salzsäure zusetzen und durch einfache Bestimmung der Erhöhung des Brechungsindex ermitteln, wie viel Eiweißspaltprodukte in Lösung gegangen sind.

8. Weitere Anwendungsgebiete.

Die Refraktometrie ist ferner benutzt worden zur Untersuchung von Mineralwässern *(Kionka)*, von Normallösungen *(Grober)*, von Seewasser etc. Als bequemster Apparat für solche Bestimmungen ist das Eintauchrefraktometer von *Pulfrich* zu empfehlen. Auch das *Abbé*sche Refraktometer kann benutzt werden. Zu besonders feinen derartigen Messungen wird neuerdings das eingangs erwähnte Flüssigkeitsinterferometer verwendet. Besonderheiten der Methodik sind mit diesen Untersuchungen nicht verbunden, so daß von einer Einzelbeschreibung abgesehen werden kann. Es ist selbstverständlich, daß die Refraktion bei zahlreichen weiteren physiologisch-chemischen Untersuchungen benutzt werden kann, wie sie ja auch auf rein chemischem Gebiet, besonders von *Brühl*, in Anwendung gezogen worden ist und interessante Aufschlüsse über Fragen der chemischen Konstitution geliefert hat.

In der Nahrungsmittelkontrolle wird ein ausgiebiger Gebrauch von der refraktometrischen Methode gemacht, unter anderem zur Bestimmung des Fettgehaltes von Milch (siehe oben), ferner von Butter und anderen Fetten, zur Extrakt- und Alkoholbestimmung im Bier etc. Von einer Beschreibung der entsprechenden Methodik muß an dieser Stelle abgesehen werden.

Methodik der Beschleunigung der Samenkeimung, des Wachstums von Keimpflanzen und des Treibens.

Von **Viktor Grafe**, Wien.

Wenn ein Samen auskeimen soll (Fig. 35), muß zunächst das Reservestoffdepot mobilisiert werden, d. h. die Enzyme müssen aus dem Ruhezustand in aktive Form übergeführt, die großen Stoffkomplexe in kleinere, wanderungsfähige Moleküle verwandelt werden. Aber die mobilisierten Stoffe müssen auch an die entsprechenden Plätze ihrer Verwendung gebracht werden. Gewöhnlich betrachtet man Keimen und Treiben einseitig lediglich vom Standpunkte der Stoffmobilisierung aus und übersieht, daß mit dem Vorhandensein des Stoffes allein noch nichts getan ist, sondern daß dieser erst in zweckmäßiger Weise verteilt werden muß. Die Wachstumsvorgänge bestehen in dem Ineinandergreifen dieser beiden Komplexe, von denen jeder einzelne durch die verschiedensten Einflüsse, wie Licht, Temperatur, Feuchtigkeit etc. in spezifischer Weise für sich chemisch-physiologisch beeinflußt wird.

Fig. 35.

Keimschale nach *Molisch* im Querschnitt. Die Keimschale aus außen glasiertem Ton besitzt in *r r*, eine Doppelwand ringsum, in welcher Wasser steht; aus der Flussigkeit wird durch den Fliespapierstreifen *F* fortwahrend Wasser angesaugt und den auf Filtrierpapier liegenden Samen *S* zugeführt, so daß diese kontinuierlich feucht gehalten sind, ohne doch im Wasser zu liegen, wie es doch der Fall wäre, wenn der innere Raum der Keimschale benetzt würde.

Von den äußeren Einflüssen auf den Fortgang der Keimung sei zunächst der des Lichtes behandelt. Diesbezüglich verhalten sich die Samen verschiedener Pflanzen sehr verschieden, in manchen Fällen befördert Dunkelheit den Keimungsprozeß, so bei den Scheiben- und Randfrüchten von Chrysanthemum viscosum und Chr. coronarium, während bei Pflanzen derselben Gattung, bei Chr. seg. grandiflorum und Chr. myconis, die Dunkelheit verzögernd wirkt, übrigens auffallenderweise auch auf die unterirdischen Samen von Cardamine chenopodifolia. Oder es erhöht Verdunkelung nur die Keimungsenergie aller Früchte, setzt aber das Keimprozent herab wie bei Sanvitalia procumbens und Dim. hybrida, schließlich kann die Dunkelheit auch gewissen Früchten einer Spezies gegenüber indifferent

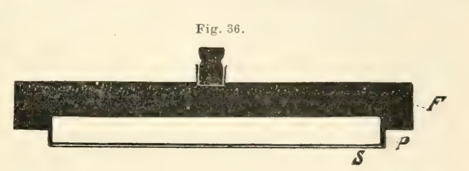
sein, auf andere derselben Spezies dagegen beschleunigend oder verzögernd einwirken, z. B. bei Chardinia xeranthemoides verzögernd auf die Scheibenfrüchte, indifferent gegen die Randfrüchte. Andrerseits gibt es wieder Früchte, so die von Ximenesia encelivides etc., welche im Licht und im Dunklen fast in gleicher Weise keimen *(Becker)*. Durch neuere Arbeiten vor allem von *Lehmann*, *Kinzel*, *Gassner*, *Baar* u. a. ist die früher geltende und namentlich von *Nobbe* vertretene Anschauung, das Licht beeinflusse den Keimungsprozeß nicht, widerlegt. Schon *Ingenhousz* stellte Versuche an, welche zeigten, daß die Keimungsenergie von Senfsamen durch das Licht herabgedrückt wird. Sechzig Senfsamen wurden auf eine mit feuchtem Filtrierpapier überzogene Korkscheibe ausgelegt und teils im vollen Lichte, teils im gedämpften Lichte, teils unter Lichtabschluß gezogen, wobei die belichteten Samen um mehrere Tage in der Keimung zurückgehalten wurden; zu analogen Resultaten gelangte *Sennebier*, während nach *Saussure* die ersten Stadien des Keimungsprozesses durch das Licht nicht beeinflußt werden sollen, eine Anschauung, die von *Nobbe* übernommen und bis auf die neuere Zeit herrschend geblieben ist. Indessen wissen wir heute, daß ebenso wie bei einer Reihe von Samen durch das Licht die Keimung verzögert oder sogar ganz hintangehalten werden kann, in anderen Fällen das Licht zur Erzielung der normalen Keimung nicht nur förderlich, sondern sogar notwendig ist. So fand *W. Kinzel*, daß frischgeerntete, im Keimbette belichtete Samen von Nigella sativa sich nicht allein zu 100% keimunfähig erwiesen, sondern sogar in ihrem Endosperm so verändert wurden, daß nachfolgende Verdunkelung während langer Zeit keine Keimung hervorrief.

Die gleichen Samen keimten aber bei völliger Verdunkelung schon nach 4 Tagen zu 94% aus. *Kinzel* schreibt dem dunkelgelben, in Abwesenheit des Lichtes entstandenen xanthophyllähnlichen Farbstoffe eine große Rolle als „Attraktionszentrum für wandernde Kohlehydrate“ und als Ernährungsvermittler zu, während die schlechte Entwicklung der Lichtkeime auf das je nach Intensität des Lichtes mehr oder weniger unvollkommene Entstehen dieses Farbstoffes zurückgeführt wird. Umgekehrt entsteht in den „Lichtsamen“ von Poa schon vor dem Aufbrechen der Samen Chlorophyll, worauf hier das Lichtbedürfnis zurückzuführen sein dürfte. Die genannte Erscheinung bei Nigella bringt die vereinte Wirkung des Lichtes und einer bestimmten Temperatur zustande, indem die belichteten Samen bei 10—15° zwar noch wesentlich langsamer auskeimen als verdunkelte, nämlich in vier Wochen statt in vier Tagen, aber doch nicht in jenem eigenartigen Latenzzustande verharren, der bei 20° C und Lichteinfluß sich einstellt und den *Kinzel* als „lichthart“ bezeichnet. Solche Samen können ebenso wie hartschalige viele Monate bei 20° C feucht gelagert werden ohne zu keimen. Erst eine vereinte Wirkung von Anstechen und Temperaturerhöhung auf 30° vermag es, solche lichtharte Samen, die schon monatelang feucht gelegen hatten, zu 76% zum Keimen zu bringen. Das Versuchsmaterial wurde durch künstliche Beleuchtung unter einem abwärts brennenden Auerbrenner erhalten.

Das entgegengesetzte Verhalten zeigen die Lichtsamen von Poa pratensis, bei welchen aber ebenso wie bei den Dunkelsamen von Nigella nur ganz frische Samen so exklusiv reagieren, daß die Keimung entweder erfolgt oder gänzlich ausbleibt. Samen von Poa und Selleriesamen keimen im Dunkeln nicht. Frische Poasamen, die am Lichte bei 20° C in zehn Tagen zu 95% keimten, tun dies im Dunkeln unter vollkommen gleichen Bedingungen (auf sterilem Filtrierblatt in Petrischalen) bei 20° C ebenso wie Apium graveolens zu 0%. Durch abwechselnde Belichtung und Verdunkelung läßt sich bei diesen die Durchlaufung ganz beliebiger Keimungskurven erzwingen, wobei jedoch als Nebenwirkung bei sehr häufiger und gewaltsamer Unterbrechung der Lichtkeimung die Lebensenergie der Samen so geschwächt wird, daß in der Folge erst bei viel stärkeren Lichtintensitäten Keimung erfolgt, nachdem mehrere Monate hindurch währende schwächere Beleuchtung keinen Keimungserfolg zeitigte. Allium Cepa-Samen keimen bei 20° im Dunkeln in vier Tagen zu 75%, im Licht nur zu 7%, Allium ascalonicum in acht Tagen im Verhältnisse 7% im Licht zu 95% im Dunkeln. Temperatur und Beleuchtung stehen überhaupt in korrelativem Verhältnisse. Bei Nigella arvensis keimen im Sonnenlicht bei 20° C 0%, bei 20—30° keimen 55%, im schwachen Licht abwechselnd verdunkelt und selten belichtet 88%. Asphodelus ramosus keimt im Dunkeln bei 20° zu 90%, im Licht nur zu ca. 35%, dagegen auch im Lichte zu 90% bei 14° C. Auch die einzelnen farbigen Lichtanteile stehen zur Temperatur in einem Verhältnisse in bezug auf Retardierung oder Beförderung der Keimung. Das Keimungsoptimum liegt im Violett bei 20° C mit 92%, während dasselbe Violett bei 14° schädigend wirkt, überhaupt scheint bei niedrigerer Temperatur die blaue, bei höherer die rote Hälfte des Spektrums stärker und dauernd zu schädigen, ein Optimum liegt für alle Temperaturen im Gelb, ein gleiches auch hinsichtlich des späteren Wachstums der Keimlinge bei 20° C im Violett. Hellblau retardiert ebenso wie dunkles Rot kräftig bei 20°, während beide bei 14° fast keinen Einfluß üben. *Lehmann* äußert sich in der Weise, daß er sagt, die durch Licht in der Keimung begünstigten Samen würden durch die Strahlen geringer Brechbarkeit, also Rot bis Gelb gefördert, während für Dunkelsamen Grün bis Violett günstig ist. Dieser Satz ist aber nicht allgemein, sondern es gibt recht viele Ausnahmen. Ferner ist es eine wichtige Frage, ob das Licht bei der Keimung als strahlende Energie oder durch seine thermische Kraft wirkt. Speziell bei den Gramineensamen hat sich gezeigt, daß intermittierende Temperatur das Licht vollständig ersetzen kann und daß seine Wirkung hier hauptsächlich den dunkeln Wärmestrahlen zuzuschreiben ist, die leuchtende Spektralhälfte kommt nur durch die Umwandlung der Lichtstrahlen in Wärmestrahlen in Betracht, so daß es wahrscheinlich geworden ist, daß Poa und die anderen Gramineensamen nicht unter die Lichtkeimer gehören, dagegen fand *H. Baar* bei den Samen von Amarantus und Physalis, daß sich hier die hemmende Wirkung des Sonnenlichtes durch Ausschaltung der Wärmestrahlen nicht vermindert. Nebenbei be-

merkt sei, daß sich aus den bemerkenswerten Untersuchungen dieses Autors ergeben hat, die Samen mehrerer Amarantus-, Celosia- und Blitumarten seien lichtscheu, ihre Keimung wird durch Verdunkelung auffallend gefördert. Dieses Resultat ist deshalb besonders interessant, weil in den meisten Fällen das Verhalten der Samen aus verschiedenen Arten einer und derselben Gattung dem Lichte gegenüber unter sonst denselben Bedingungen ein ganz verschiedenes ist und *Baar* selbst fand, daß von den dimorphen Samen von Chenopodium album bei einer Temperatur von 10 bis 15° C die mit glänzend schwarzer Hülle vom Lichte in der Keimung begünstigt werden, während die hellgefärbten sich indifferent gegen das Licht verhalten. Außer solchen profusen Fällen ist in der großen Familie der Gesneriaceen durch *W. Figdor* ein Fall bekannt geworden, wo die Samen aller Arten ausschließlich im Lichte keimen. Die Amarantaceen bilden darin gewissermaßen ihr Gegenstück, die Dunkelkeimung ist bei ihnen so zum Artcharakter geworden wie bei den Gesneriaceen die Lichtkeimung. Zur Beurteilung des Einflusses der einzelnen Lichtfarben wurden von *Baar* flüssige Strahlenfilter benützt, die entsprechenden Flüssigkeiten in Petrischalen eingefüllt, die nach dem Prinzipe der *Senebier*schen Glocken konstruiert waren, aber vor diesen den Vorteil boten, die Lichtintensität bedeutend weniger abzuschwächen als diese (Fig. 36). Während die Keimung der lichtempfindlichen Amarantussamen unter Bedingungen, welche die Lichtempfindlichkeit verstärken (Unterlassen der Vorquellung, niedere Temperatur), durch alle Spektralbezirke des Lichtes in gleicher Weise gehemmt wurde, zeigte sich bei den Samen von Physalis Franchetti eine ausgesprochene Bevorzugung bestimmter Lichtanteile, ein Optimum in Orange und Gelb, eine totale Hemmung bei Grün und ein zweites, aber solideres Optimum bei Blau bis Violett; diese Lichtkeimer folgen also ebensowenig wie die dunkelkeimenden Amarantussamen der *Lehmann*schen Gesetzmäßigkeit.

Fig. 36.



*Baar*sches Strahlenfilter für Lichtkeimungsversuche im Querschnitt. *F* = Filter (Farblösung), *P* = Petrischale, *S* = schwarzes Papier zum Abhalten des Lichtes.

Diese Verhältnisse, unter denen der betreffende Samen am Mutterorganismus zur Reife gelangt ist, beeinflussen auch die Keimung, so konnte *Atterberg* zeigen, daß Getreidesamen, welche bei niederer Temperatur gereift waren, zeitweise ein niedereres Temperaturoptimum bei der Keimung haben als solche, die unter hohen Temperaturen ihre Reife erlangten. *Kinzel* erntete Samen von Drosera und Pinguiculapflanzen, die bei 50° C erzogen worden waren, welche dem Lichte gegenüber sich ganz anders verhielten als Samen von Pflanzen, die bei niederer Temperatur gehalten worden waren. *Lubimenko* kam sogar zu dem Satze, daß geradezu die

Lichtintensität oder Dunkelheit, in welcher die Samen sich entwickeln, das Maximum ihrer Keimungsenergie bestimmt. Natürlich steht die Keimkraft auch zum Reifegrad und zur Gesamtentwicklung des Samens in Beziehung, aber auch die Keimungstemperatur zeigt zu diesen Momenten ein Verhältnis, indem beispielsweise schlechtgenährte Getreidekörner in hoher Temperatur weniger gut keimen als in niederer. Einen großen Einfluß auf die Keimungsvorgänge übt das Lagern der geernteten Samen und die dabei sich vollziehenden Nachreifevorgänge. Durch die Nachreife gewinnen Getreidekörner im Laufe eines Jahres 50% an Keimvermögen. Während frische Samen von Poa pratensis im Lichte nicht, ohne Licht dagegen zu 88% auskeimen, gleicht sich diese Differenz innerhalb eines Jahres vollkommen aus. Während bei manchen Samen eine kurze Zeit der Nachreife schon diesen Einfluß des Lichtes auslöscht, kommen z. B. Gesneriaceensamen zu keiner Zeit der Nachreife im Dunkeln zur Keimung; ebenso fand *Lehmann*, daß Samen von Gloxinia hybrida auch nach $3^1/_2$ Jahren hart an der Grenze, wo die Keimfähigkeit überhaupt erlischt, ebenfalls nur im Lichte zur Keimung zu bringen waren. Nach *Heinricher* und *Kinzel* steht die Lichtempfindlichkeit in gewissem Grade im umgekehrten Verhältnisse zum Alter der Samen. Frische „Lichtsamen" werden besonders stark durch die Dunkelheit geschädigt, frische „Dunkelsamen" besonders stark durch das Licht. Manche Samen besitzen eine ausgesprochene Ruheperiode, so die von Amarantus retroflexus, die im Herbst reif werden, aber weder um diese Zeit, noch auch im November und Dezember zum Keimen zu bringen sind, und zwar weder im Licht noch im Dunkeln. Die Ruheperiode dieser Samen kann, wie *Baar*[1]) gefunden hat, durch Behandeln mit verdünnten Säuren unterbrochen werden, aber diese Ausschaltung der Ruheperiode durch verdünnte Salzsäure oder Phosphorsäure gelingt auch nur bei einem Teile der Samen (im Maximum bei 50%) und auch nur im Dunkeln. Die Säure wirkt hier als Keimungsreiz, denn auch bei trocken, unter Zimmertemperatur aufbewahrten Samen klingt die Ruheperiode gegen den März zu aus und während im Jänner unter normalen Temperaturen im Dunkeln eine Keimung erfolgen kann, läßt sich eine solche bereits im November durch Erhöhung der Temperatur auf 30° C erzwingen. Der wichtigste der Faktoren, welcher die Lichtempfindlichkeit der Samen beeinflußt, die Temperatur, wurde auch von *Baar* berücksichtigt. Die ersten eingehenden diesbezüglichen Versuche stammen von *Lehmann*, welcher zeigen konnte, daß Angaben über einzelne Licht- bzw. Dunkelkeimer ungenau waren, insofern es sich nicht um eine absolute Unfähigkeit handelt, im Lichte oder im Dunkeln zu keimen, sondern daß diese Eigenheit durch die Temperatur sehr wesentlich modifiziert werden oder gar in das Gegenteil umschlagen kann. „Ohne Angabe wenigstens der ungefähren Temperatur

[1]) *H. Baar*, Über den Einfluß des Lichtes auf die Samenkeimung und seine Abhängigkeit von anderen Faktoren. Sitz.-Ber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien **121** (1912). — Zur Anatomie und Keimungsphysiologie heteromorpher Samen von Chenopodium album und Atriplex nitens, ebendas. **122** (1913).

haben Lichtkeimungsversuche überhaupt keinen Zweck mehr. Andrerseits können wir aus den immerhin erheblichen Schwankungen der Temperatur im Laboratorium, welche, soweit unsere bisherigen Versuche erkennen lassen, doch keinen modifizierenden Einfluß auf die Lichtkeimung hatten, schließen, daß die Temperaturunterschiede, welche die Lichtempfindlichkeit verändern, immerhin erheblich sein müssen." Natürlich kann aber der Lichteinfluß nicht einfach auf Temperaturwirkung zurückgeführt werden und das Licht braucht durch Temperaturen (wie bei Poa) und selbst hohe Temperaturen nicht ersetzt zu sein. *Lehmann* fand in Phlox Drummondii einen Fall, in welchem Licht und Temperatur in der Weise gleichsinnig wirkten, daß das Licht bei niedriger Temperatur die Keimung schädigte, die erhöhte Temperatur aber auch im Dunkeln die Keimung herabsetzte, während Licht und hohe Temperaturen gemeinsam die Keimung ganz oder fast ganz verhinderten. Aber auch der Ersatz der Lichtwirkung durch Temperaturwechsel, wie er bei Poa ermöglicht wird, scheint viel weiter verbreitet und ließ sich beispielsweise auch bei Epilobium hirsutum und Veronica longifolia feststellen. Nach *Baar* erwies sich bei Amarantussamen die Keimungshemmung durch das Licht bei den niedrigen Temperaturen von 5—10° C am größten und auch noch bei 15° beträchtlich, bei 20° dagegen bereits minimal, bei 25—30° keimen die Samen im Licht und im Dunkeln gleich gut, bei 35° C vollzieht sich eine Umstimmung der Lichtempfindlichkeit, die Zahl der im Lichte auftretenden Keimungen überwog die der verdunkelten Kulturen und bei 90° C keimen dieselben Samen, welche bei 5° nur im Dunkeln keimten, ausschließlich im Lichte. *Gassner* hat festgestellt, daß die Scheinfrüchte der südamerikanischen Graminee Chloris ciliata, deren Keimung durch das Licht günstig beeinflußt wird, im dunkeln Keimbett bei höherer Temperatur gehalten, später auch im Lichte nicht mehr auskeimen, daß aber die Dunkelheit ihren schädlichen Einfluß verliert, wenn die Temperatur während des Aufenthaltes im Dunkeln unter dem Keimungsminimum bleibt. Der Apparat, welcher für konstante Temperaturen und Tageslichteinfall benützt wurde, bestand in einem großen heizbaren Wasserbehälter, der oben mit einem schräge stehenden Drahtgeflecht bedeckt war, auf dem sich in schräger Lage gegen den Horizont die mit reinstem Filtrierpapier ausgekleideten Petrischalen befanden, in denen die Samen zum Keimen ausgelegt waren. Der ganze Apparat war oben durch ein abnehmbares Glasfenster verschließbar, so daß er äußerlich die Form eines Mistbeetkastens hatte. Es ist wichtig, daß man nie mit direktem, sondern stets nur mit zerstreutem Tageslicht (Schattenseite des Laboratoriums) beleuchtet. Dort, wo konstante Lichtquellen angewendet werden, bedient man sich meist des Inkandeszenzlichtes von *Nernst* oder der Bogenlampe: in beiden Fällen ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Kerzenstärke der Lichtquellen durch den Gebrauch abnimmt; beim Nernstlicht werden den Intensivbrennern ebenso wie bei der Quarzglasquecksilberlampe (bei welcher aber die sehr großen Mengen Ozon berücksichtigt werden müssen, die sich beim Gebrauche entwickeln) empirische

Tabellen mit der abfallenden Kurve der Lichtintensitäten beigegeben. Die Wärmewirkung der Lichtquelle wird (natürlich auf Kosten der Intensität) durch Wasserfilter ausgeschaltet. Von großer Wichtigkeit ist *Gassners* Entdeckung, daß die Samenspelzen bezüglich des Lichtbedürfnisses von Chloris eine entsprechende Rolle spielen, indem nicht entspelzte Körner fast nur im Lichte zum Keimen zu bringen waren, entspelzte aber ebenso im Lichte wie im Dunkeln. Die Samen von Chloris ciliata keimen also an sich auch im Dunkeln, durch die Spelzen werden sie zu obligaten Lichtkeimern. Ebenso wie aber die unentspelzten Samen sofort dem Tageslicht ausgesetzt werden müssen, um die Wirkung der Belichtung zu erfahren, so liefert auch die Entspelzung nur dann maximale Keimprozente, wenn die Samen sofort entspelzt ins dunkle Keimbett gelegt werden und nicht erst einige Zeit unentspelzt im dunkeln Keimbett liegen. Die Spelzenfunktion besteht wahrscheinlich in einer Erschwerung des Sauerstoffzutrittes zum inneren Korn, denn die Behandlung mit reinem Sauerstoff und Entspelzung haben den gleichen Erfolg. Die an sich auch in Dunkelheit keimenden entspelzten Körner verwandeln sich bei Erschwerung des Sauerstoffzutrittes in Lichtkeimer. Aber auch ein vorausgehender Aufenthalt der nicht entspelzten Körner im dunkeln Keimbett bei niederen Temperaturen (6—10°) machte die ursprünglich auch in Dunkelheit keimenden entspelzten Körner zu Lichtkeimern. Diesen Effekt hat aber nicht eine bestimmte niedere Temperatur, sondern alle Temperaturen unter dem Keimungsoptimum, das heißt der Temperatur des schnellsten Keimungsverlaufes, hier etwa von 30° abwärts, soweit nicht eine dauernde Schädigung der Keimkraft des Samens durch die niedrige Temperatur eingetreten ist. Übrigens keimen entspelzte Körner im Dunkeln und im Licht gleich gut nur dann, wenn sie gut nachgereift sind, dagegen zeigen sich auch die entspelzten Körner durch das Licht in der Keimung befördert, wenn sie ungenügend nachgereift sind. Durch diese Nachreife wird also eine gewisse erhöhte Keimungsenergie hervorgerufen, welche bei entspelzten Körnern, also bei maximalem Sauerstoffzutritt, die Wirkung des Lichtes entbehrlich macht. Wenn demnach entspelzte Körner geringer Nachreife obligate Lichtkeimer sind, so muß man daran denken, daß durch die chemische Wirkung des Lichtes im Einvernehmen mit den mineralischen Reservestoffen beschleunigter Abbau hochmolekularer Substanzen oder inaktiver Enzymformen erfolgt, wodurch dann Material für die Prozesse des Keimungsstoffwechsels gegeben ist. Möglicherweise kommt es unter dem Einflusse des Lichtes auch zur Beschleunigung von Synthesen, aber die Unentbehrlichkeit des Sauerstoffes läßt eher auf Vorgänge der Zerspaltung schließen, welche das Licht im hervorragenden Maße zu katalysieren imstande ist, worüber wir durch die Forschungen von *C. Neuberg* orientiert worden sind. Ungenügende Nachreife und ungenügende Temperatur summieren sich in ihren Wirkungen ebenso wie ungenügender Sauerstoffzutritt. Auffallend ist die Verfärbung, welche bestimmte Partien der Samenschalen erfahren, wenn die Keimung aus irgend einem Grunde verzögert ist: diese

Verfärbung, anfangs dunkelbraun, später schwarz, betrifft jenen Teil der Samenschale, welcher den Embryo bedeckt und die längere Zeit im Keimbett ungekeimt verbliebenen Körner mit dem anscheinend schwarzen Embryo (der aber ebenso wie das Nährgewebe sich niemals schwarz färbt) bieten ein charakteristisches Bild. Dieses auffällige Eintreten von Veränderungen in der Färbung der Samenschale weist stets auf Anomalien im Keimungsverlaufe hin. Da die Keimung ein biochemischer Vorgang ist und eine Beschleunigung der Keimung auf einer Beschleunigung der in Rede stehenden Prozesse beruhen muß, chemische Vorgänge aber bei höherer Temperatur schneller verlaufen, ist es begreiflich, daß eine Steigerung der Keimungsprozente durch das Licht bei gleichzeitiger niederer Temperatur nicht hervorgerufen wird, ja daß sogar niedere Temperatur trotz Lichteinwirkung eine Hemmung hervorruft. Die Lichtwirkung zum Auslösen der Keimung wird unnötig, die Keimung erfolgt also auch bei Dunkelheit, wenn die Körner statt in destilliertes Wasser in *Knop*sche Nährlösung oder auf Erde zum Keimen gebracht werden. Die beschriebenen Tatsachen sind von *Gassner* bei den Körnern von Chloris ciliata gefunden worden und eine Verallgemeinerung wäre sicherlich verfrüht, aber es macht den Eindruck, als ob die keimungsbeeinflussenden Momente, Licht, Temperatur, Nachreife, Sauerstoff, qualitative Beschaffenheit des Keimbettes, in ihrer Wechselwirkung bei jeder Samenkeimung wirksam sind und daß jedenfalls beim Ankeimen in allen Fällen auf diese Momente ein Augenmerk gelenkt werden müßte. Auf die Wichtigkeit des Substrates für die Lichtkeimung bei Samen hat schon früher *E. Lehmann* aufmerksam gemacht, welcher zeigen konnte, daß Samen von Ranunculus sceleratus, die auf Filtrierpapier im Dunkeln nicht keimten, unter sonst gleichen Bedingungen auf der Erde oder *Knop*scher Nährlösung bestimmter Konzentration leicht im Dunkeln zur Keimung gebracht werden konnten. Einen wie großen Einfluß die Wahl des Filtrierpapieres als Keimbett übt, zeigte *E. Lehmann* an den Samen von Atropa Belladonna, die einmal auf gewöhnlichem (ungereinigtem) Filtrierpapier, das andere Mal auf Filtrierpapier Nr. 400 von *Dreverhoff*, Dresden, zur Keimung ausgelegt, im ersteren Falle zu 0%, keimten, im letzteren zu 40%. Die Samen des französischen Raygrases zeigen im Keimbette große Neigung zu verschimmeln und zu faulen. *M. Heinrich* [1]) brachte die Samen entspelzt ins Keimbett, wodurch der Keimungsverlauf sehr beschleunigt wurde, einerseits infolge Wirksamkeit des Sauerstoffes auf die Mobilisierung der Reservestoffe, andrerseits auf die Zerstörung der Bakterien: die das Faulen verursachenden Bakterien sitzen hauptsächlich zwischen den nackten Samen und den ziemlich losen Spelzen. Statt des Filtrierpapieres haben sich übrigens Baumwolläppchen bewährt. Sie haben den Vorteil vor Filtrierpapier, abgesehen von dem etwas größeren Keimungsergebnis, sich bequemer handhaben zu lassen, da die Samen beim Be-

---

[1]) *M. Heinrich*, Über die Erfahrungen bei den Keimprüfungen 1910/11. Landw. Vers.-Stat. Bd. 78. S. 165 (1912).

feuchten nicht so leicht zusammengespült werden und beim Abheben der Keimlinge die Wurzeln weniger fest an der Unterlage haften.

Einen einfachen Apparat zur quantitativen Befeuchtung des Keimbettes verdanken wir *F. Nobbe*[1]: dient Filtrierpapier als Keimbett und bringt man in eine Porzellanschale von 20 *cm* Länge, 14 *cm* Breite und 3 *cm* Höhe je zwei doppelt zusammengefaltete Keimbetten, welche aus je einem Papierstück von 14·5 *cm* Breite und 39 *cm* Länge hergestellt sind, nebst einer doppelten Unterlage und einer gleichgroßen Decke von je 19·5mal 29 *cm*, so beträgt die gesamte Fläche Papier 4 . (565) = 2260 *cm*². Ein Quadratmeter *Dreverhoff*sches Fließpapier Nr. 251 saugt im Durchschnitte ungefähr 190 *cm*³ Wasser auf: auf 2260 *cm*² entfallen mithin etwa 43 *cm*³ und mit 60% davon, d. i. mit 36 *cm*³ ist das in jeder Schale vereinigte Fließpapier vor Einbringen der Samen zu benetzen. Das Gewicht der Samen selbst und ihre Aufsaugungskraft ist hierbei nicht berücksichtigt. Dasselbe kann bei kleinen Klee- und Grassamen vernachlässigt werden, denn 200 Kleesamen wiegen 0·3—0·4 *g* und nehmen beim Quellen ungefähr ihr eigenes Gewicht an Wasser auf. Für größere Samen genügt es, das Gewicht der zuzusetzenden Wassermenge um das Gewicht der Samen zu vermehren. Würde nun die Schale samt ihrem frisch befeuchteten Inhalt nach der Beschickung gewogen, so läßt sich der während der Keimung eintretende Wasserverlust durch periodische Nachwägungen kontrollieren und ersetzen. Der Verlust ist in der Decke am größten, weit geringer im Keimbett selbst und der Unterlage, die Samen selbst trocknen am spätesten aus: gewöhnlich genügt also ein Besprengen der Decke mit der erforderlichen Ersatzmenge, aber man wird sich freilich immer überzeugen müssen, ob nicht doch Samen und Unterlage der Befeuchtung bedürfen. Zum quantitativen Nachfüllen des Besprengungswassers bedient man sich einer großen, erhöht aufgestellten, wassergefüllten Flasche, die durch einen Gummischlauch mit einem in Gesichtshöhe befindlichen Meßzylinder verbunden ist, aus welchem ein zweiter, in ein fein ausgezogenes Glasröhrchen endigender Gummischlauch die Benetzung vermittelt. Nach jeweiliger Entleerung des Meßzylinders wird derselbe durch Öffnen des Quetschhahnes wiedergefüllt, der den Flasche und Maßzylinder verbindenden Schlauch verschließt. Am Ende des unteren, aus dem Maßzylinder führenden Gummischlauches, unmittelbar oberhalb des Glasröhrchens, ist eine Glasperle eingeschoben, welche den Schlauch verschließt und bei einem auf sie ausgeübten Drucke und seitlicher Zerrung des Gummis gleichmäßigeren Ausfluß verbürgt als ein Quetschhahn (Fig. 37).

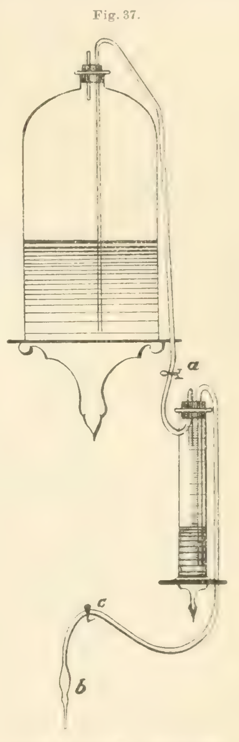
Einen auf dem *Nobbe*schen Prinzip fußenden Apparat für Keimkraftprüfungen hat *J. Simon*[2]) angegeben. Er verwendet als Keimbett ziemlich grobes Fließpapier in den Dimensionen 28 × 18 *cm*: die Blätter werden

[1]) *F. Nobbe*, Ein einfacher Apparat zur quantitativen Befeuchtung der Keimbetten bei Samenprüfungen. Landw. Vers.-Stat. Bd. 55, S. 389 (1901).

[2]) *J. Simon*, Neue Apparate zum Gebrauche bei Keimkraftprüfungen in der Samenkontrolle. Land. Versuchsstation. Bd. 71, S. 431 (1909).

ein- oder mehreremal zweckmäßig in Briefform gefaltet, wodurch Keimdecken gebildet werden, die nach oben und unten gegen übermäßige Verdunstung geschützt sind. Nun bedarf der Samen je nach seiner Eigenart verschiedener Grade von Flüssigkeit, Roggen und Weizen sind etwas trockener zu halten als Gerste und Hafer. Seradella braucht zum Keimen viel Wasser, Poa muß direkt naß liegen usf., aber in den meisten Fällen ist ein Feuchtigkeitsgehalt von 60—65—70% im Keimbette der optimale. Beim ersten Anfeuchten geht man wegen der Verdunstung etwas über dieses Maximum hinaus und hält beim nachfolgenden Anfeuchten die genannten Grenzen ein. Destilliertes Wasser soll nicht angewendet werden, am besten ist Brunnen- oder Leitungswasser, welches jedoch erst Verwendung finden darf, nachdem es Zimmertemperatur angenommen hat; der Zusatz kleiner Mengen von Salzen, besonders Kalinitrat und Kalziumnitrat zum Wasser ist ebenfalls zu empfehlen. Auf eine Fließpapiergröße von 28×18 *cm* stellt sich nach obigen Verhältnissen die zu gebende Wassermenge auf 7·5 cm^3, für 100 *g* Quarzsand als Keimbett 17·3 cm^3. Der *Simon*sche Apparat, welcher zum genauen und wiederholten Abmessen dieser Wassermengen dient, stellt eine Vereinigung mehrerer Meßbüretten verschiedener Teilgrößen vor. Bei den drei letzten fassen die bauchig oder kugelförmig erweiterten jeweils bis zu den rot markierten Teilstrichen die auf den ersteren ebenfalls deutlich mit roter Schrift angegebenen Wassermengen (bei 15° C), welche den zur Befeuchtung von Fließpapier oder Sandkeimmedien benötigten Quantitäten entsprechen. Die erste Bürette dient zum genauen Abmessen kleiner oder größerer Mengen von 5—250 cm^3. Die vier Büretten können unterhalb des unteren Teilstriches jede für sich durch einen eingeschliffenen Glashahn verschlossen werden und stehen durch Gummiverbindungsstücke mit einem Glasrohre in Verbindung, das 5 Ansätze besitzt und an der einen Seite rechtwinklig nach aufwärts gebogen ist, wodurch der Zufluß aus einem höher stehenden Vorratsgefäß für Wasser vermittelt wird. Ein Glasrohr an diesem Zulaufrohr oder an diesem Wassergefäß bewirkt Zufluß oder Abfluß des Wassers. Ein Ansatzstück in der Mitte des Glasrohres trägt einen Gummischlauch, der in ein zu feiner Spitze ausgezogenes Glasrohr endigt, das zur Wasserent-

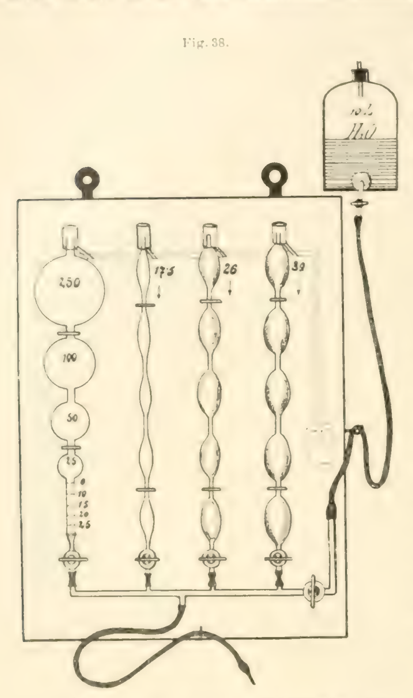
Fig. 37.



Nobbes Apparat zur quantitativen Befeuchtung des Keimbettes. *a, c* Quetschhähne. *b* Glasrohr

nahme oder zum Besprengen des Keimmediums dient. Eine vor der Spitzenmündung liegende Glasperle gestattet auch hier eine Regulierung des Wasserstromes. Die vier Büretten endigen in eine mit Glaskappen bedeckte Spitze. Wenn alle Glashähne geöffnet sind, dringt in alle das Wasser und füllt sie; sind alle Büretten oder die, welche man benützen will (der Überschuß fließt durch ein seitliches Ansatzrohr ab, so daß die Spitze der Bürette gleichzeitig den obersten Teilstrich repräsentiert), vollgelaufen, wird der Glashahn des Zuflußrohres geschlossen, der Hahn an der zu benützenden Bürette geöffnet und durch Druck auf die Glasperle die jeweils benötigte Wassermenge entnommen (Fig. 38).

Fig. 38.

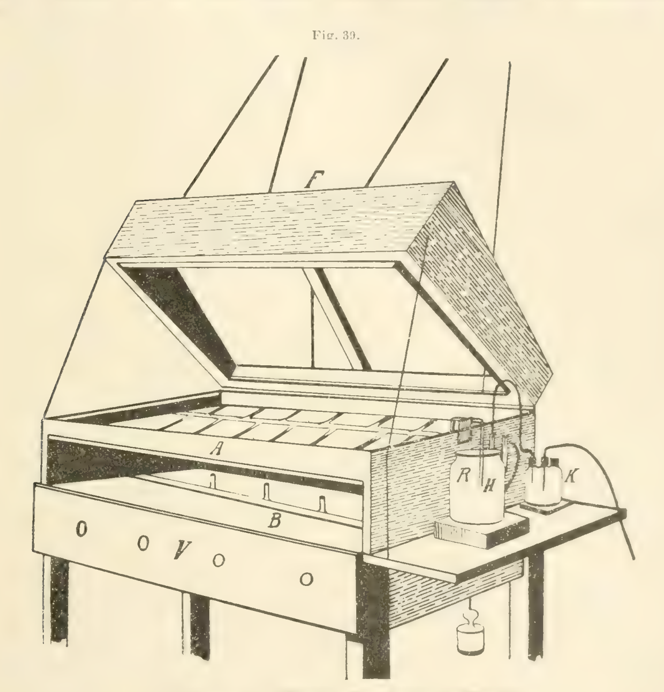


[illegible] Apparat zum genauen und wiederholten Abmessen der zum Besprengen der Samen im Keimbett dienenden Wassermengen.

Der Keimapparat (Fig. 39) von *Rodewald* besteht aus einem Zinkblechkasten, in welchem eine Drainage aus Glasröhren liegt; die offenen Enden der Röhrenzweige, die vor der Ausmündung etwas verengt sind, werden mit Asbest oder Watte lose verschlossen und darauf der ganze Kasten zirka 4 *cm* hoch mit ausgeglühtem und mit Salzsäure gewaschenem Seesand gleichmäßig angefüllt. Dann ist von der Drainage nur das hochgebogene Rohrende zu sehen, das durch einen Kautschukschlauch mit der abwärts gerichteten Glasröhre *H* verbunden werden kann. Dieser Sandkasten wird in ein Wasserbad aus Zinkblech gestellt, das auf dem Tische *A* befestigt ist. In dem Wasserbade liegt am Boden eine zirka $2^1/_2$ *cm* dicke, mit Alkohol gefüllte Röhre, deren eines Ende rund zugeschmolzen ist und deren anderes Ende in eine dünne Röhre übergeht, die sich durch einige Biegungen der Gestalt des Wasserbades anpaßt und sich dann in eine Röhre verwandelt, die bei der oberen Biegung sichtbar ist. Der u-förmige Teil der Röhre ist mit Quecksilber, der übrige Teil völlig mit Alkohol ausgefüllt. Die Röhre dient als Thermoregulator, indem das Quecksilber, wenn es sich durch die Ausdehnung des Alkohols verschiebt, den Gaszufluß zum Brenner

in bekannter Weise reguliert. Eine Temperaturveränderung des Wasserbades um einen Grad verschiebt das Quecksilber um zirka einen halben Zentimeter, was eine sehr empfindliche Temperaturregulierung gestattet. Der Sandkasten hat Füße, die so hoch sind, daß die Röhre nicht gedrückt wird. Das zum Heizen verwendete Gas geht bei *K* über gebrannten Kalk, von dort zum Thermoregulator und dann durch eine Bohrung im Tisch zum Brenner *B*, der aus einem Messingrohr besteht, in welches vier

Fig. 39.



Keimapparat von *Rodewald*. (Beschreibung im Text.)

Spitzen aus Speckstein mit je einer feinen runden Öffnung eingesetzt sind. Über den Flämmchen stehen auf Dreifüßen Messingbleche, die die Wärme verteilen. Der Heizraum des Keimapparates, in dem der Brenner *B* liegt, kann durch die Klappe *V* verschlossen werden. Durch verschiedene Öffnungen können die Verbrennungsgase entweichen, resp. frische Luft zuströmen, die Wärme verteilt sich sehr zweckmäßig unter dem Wasserbade. Vor Gebrauch wird der Sand zunächst mit Wasser übergossen, so daß es zirka 1 *cm* hoch über dem Sand steht. Dann wird die Sandoberfläche mit einem Lineal geebnet und die Drainage durch Ansaugen des Hebers *H* in Tätig-

keit gesetzt: das auf dem Sande stehende Wasser fließt ab. Wenn die Oberfläche des Sandes nicht völlig horizontal liegt, so werden die höheren Stellen zuerst aus dem Wasser hervortreten und man kann dann während des Abfließens den Sand völlig horizontal legen. Schließlich stellt man unter den Heber *H* ein Glasgefäß *R* mit breiter Mündung, das mit Wasser gefüllt wird und aus dem sich der Sand durch die Drainage selbsttätig befeuchtet. Der Feuchtigkeitsgrad des Sandes hängt von der Höhe des Wasserspiegels in *R* ab. Steht dieser mit der Oberfläche des Sandes in einer Ebene, so steht auch das Wasser des Sandes in der Oberflächenebene. Der Sand saugt aber durch die in ihm wirksamen Kapillarkräfte[1]) auch dann noch Wasser aus *R*, wenn die Wasseroberfläche in *R* sehr beträchtlich tiefer liegt als die Oberfläche des Sandes; eine Niveaudifferenz von zirka 8 *cm* zwischen Sand- und Wasseroberfläche gibt dem Sande gerade den richtigen Feuchtigkeitsgehalt. Der Wasserspiegel sinkt, der Wassermenge entsprechend, die aus dem Sande durch Verdunstung etc. verloren geht, und muß täglich wieder auf die normale Höhe gebracht werden. Auf den Sand, der nach und nach die Temperatur des Wasserbades annimmt, werden Keimschälchen gestellt und leicht angedrückt. Es sind quadratische poröse Tonschalen in den Dimensionen 5×6 *cm* und 1 *cm* hoch. Sie sollen nach der jedesmaligen Reinigung unter Wasser aufbewahrt werden, wodurch sie ihre Porosität bewahren; sie lassen sich im *Papin*schen Topf sehr gut sterilisieren, werden dann mit dem Blechgestell, auf dem sie in den Autoklaven kommen, herausgehoben und unter Wasser gesetzt. In die herausgenommenen nassen Schälchen werden die Körner geschüttet und mit dem Hornspatel gleichmäßig verteilt. Auf dem Wasserbade des Keimkastens ist ein Deckel *F* angeschlossen, der mit Zinkblech ausgeschlagen und mit einer durch Kitt wasserdicht eingelegten Glasplatte verschlossen ist. Bei geschlossenem Deckel kondensiert sich der Wasserdampf, fließt in Tropfen nach hinten und wird durch einen unter dem Deckel vorspringenden Blechrand dem Wasserbade zugeführt. Am vorderen Ende des Apparates, wo die Glasröhren zum Vorschein kommen, ist der Deckel etwas kürzer als das Wasserbad, dadurch entsteht Platz für die Röhren, die übrigens so gebogen sind, daß sie das Schließen des Deckels nicht verhindern. Das Sandbad wird durch den Deckel völlig bedeckt, aber das Kondenswasser tropft stets in das Wasserbad. Der Deckel muß zum Lüften und zum Abtrocknen der Proben täglich zwei Stunden geöffnet werden. Mit der Zeit verstopfen sich die Filter der Drainage, worauf diese umgelegt und mit neuen Filtern versehen werden muß. Natürlich hängt die Zeit des Funktionierens von der Reinheit des zugeleiteten Wassers ab, in der Regel ist die Funktionsdauer ein halbes Jahr oder länger. In diesem Apparat ist z. B. die Beleuchtung horizontal nebeneinander stehender Schälchen von oben durch die abschließende Glasscheibe leicht möglich, was für Versuche mit licht-

[1]) *H. Rodewald*, Zur Methodik der Keimprüfungen. Landw. Versuchsstation. Bd. **49**. S. 278 (1898).

keimenden Samen große Vorteile bietet, ferner ist die Temperaturregulierung und Durchlüftung des Apparates eine sehr gute. Wie sehr es bei solchen Versuchen notwendig ist, sich einer künstlichen Lichtquelle zu bedienen (der Inkandeszenzstrumpf einer Grätzinlampe liefert drei Wochen hindurch fast dieselben Lichtstärken, muß aber dann ausgewechselt werden; freilich treten hier die kurzwelligen Strahlen sehr in den Vordergrund — 158 Kerzen in Grün, 63 Kerzen in Rot —, während bei Petroleumlicht die roten dominieren), liefern die Zahlen von *Weber*, der in der Natur in wenigen Sekunden Änderungen von 100% in der Lichtintensität konstatierte. So herrschten an derselben Stelle um 12 Uhr mittags an aufeinander folgenden Tagen folgende Intensitäten:

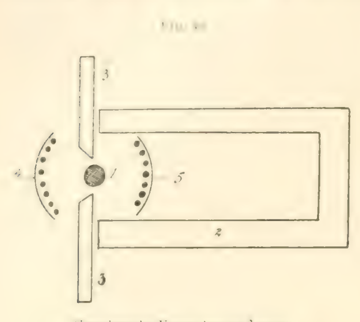
9. März	2.700 HK
10. „	42.700 „
11. „	5.000 „
7. Juli	18.400 „
8. „	102.300 „

und die dreijährigen Monatsmittel betrugen:

Januar	11.140 HK
Februar	23.000 „
März	34.760 „
April	49.820 „
Mai	60.950 „
Juni	57.280 „
Juli	60.020 „
August	57.190 „
September	38.000 „
Oktober	26.770 „
November	9.743 „
Dezember	5.469 „

In neuerer Zeit wurden von einer Reihe von Autoren interessante Versuche angestellt, um die Einwirkung von Radium und Röntgenstrahlen auf die Keimung und das Wachstum zu studieren. *Congdon* verwendete die Hälfte der Strahlen eines 8 *mg* metallischen Radiums in Form des Chlorids enthaltenden Glasröhrchens zur Erzeugung von Sekundärstrahlen (Fig. 40), während die andere Hälfte direkt auf den Samen wirken konnte. Das Glasröhrchen war hinreichend dünnwandig, um den größten Teil der β- und γ-Strahlen durchzulassen, während die α-Strahlen nicht herausdringen konnten. Die Samen waren 1 *cm* von dem Radiumröhrchen außerhalb des Bleches angebracht und erhielten bloß die direkte primäre Strahlung des Radiums. Dagegen waren die innerhalb des Bleirohres 1 *cm* vom Röhrchen befestigten Samen sowohl der Einwirkung der Primärstrahlen (der schnellen Elektronen) als auch der langsamen Elektronen von seiten der Sekundärstrahlen ausgesetzt, welche beim Anprall der Primärstrahlung an die Innenwand der Bleiröhre ausgelöst wird. Ein Schirm aus

Aluminium. Holz und Gummi schützte die Samen außerhalb des Bleirohres vor einer merklichen Einwirkung zerstreuter Strahlung. Messungen der Ionisation an den Punkten, an welchen die beiden Gestelle mit den Samen angebracht waren, zeigten, daß der Effekt innerhalb des Bleirohres wegen der hinzukommenden Sekundärstrahlung um 25% größer war als außerhalb. Die Samen wurden auf paraffiniertem Seidenpapier alle in der Entfernung 1 *cm* vom Radiumpräparat befestigt. Es wurden stets Samenkörner von mittlerem Durchmesser gewählt und in getrocknetem Zustande exponiert. Ein Vergleich der Verzögerung bei Senfsamen und Hirse mit und ohne Samenhülle (11·6 : 31·5% resp. 16·9 : 32·7%) zeigte, daß die Samenhülle die Strahlung hinlänglich absorbiert, um den Effekt bedeutend herabzumindern, der aber immer in einer beträchtlichen Verzögerung der Keimung besteht. Ein sehr markanter Unterschied zeigte sich auch, je nachdem der Keim des Samenkornes der Strahlungsquelle zugekehrt oder von ihr durch den vorstehenden Teil des Samens geschützt war. Die prozentuellen Verzögerungen betrugen: Sinapis ohne Hülle: Keim zugekehrt 36%, Keim abgewendet 25%. Panicum ohne Hülle: Keim zugekehrt 36·8%, Keim abgewendet 28·6%. Panicum mit Hülle: Keim zugekehrt 24·6%, Keim abgewendet 9·2%. Die Keimungsverzögerung ist ferner der Größe des Samens verkehrt proportional, dagegen spielt die chemische Beschaffenheit der Reservestoffe scheinbar keine Rolle bei Bestimmung der Samenempfindlichkeit den β-Strahlen gegenüber, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:



Congdonsche Versuchsanordnung.
1 = Radiumröhrchen, 2 = Bleirohr, 3 = Schirm, 4, 5 = Gestell mit Samen.

	Durchmesser in *mm*	Dicke der Samenhülle in *mm*	Stärkegehalt in %	Fettgehalt in %	Wachstumsverzögerung
Panicum . . .	0·60	—	45	—	32·7
ohne Samenhülle	—	—	—	—	—
Sinapis	0·67	—	25	25	31·0
Papaver . . .	0·26	0·003	—	40	55·0
Nicotiana . . .	0·26	0·003	—	—	55·0
Amarantus . .	0·40	0·007	—	—	19·0

Langsame Elektronen haben eine weitaus größere Wirkung als schnelle Elektronen von gleicher ionisierender Wirkung.[1] *Körnicke*[2] verwendete für

[1] *E. D. Congdon*, Die Beeinflussung des Wachstums von Samen durch Strahlen. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien. **120**. Abt. II*a* (1911).

[2] *M. Körnicke*, Die Wirkung der Radiumstrahlen auf die Keimung und das Wachstum. Ber. d. Deutschen bot. Ges. Bd. **22**. S. 105 (1904); Weitere Untersuchungen

seine Versuche 5 und 10 *mg* in Glasröhrchen verschlossenes Radiumbromid und Samen von Vicia faba, die eben zu keimen begonnen hatten und sich in einem mit feuchtem Sägemehl gefüllten Blumentopf befanden. An jedem Samen war auf der Embryoseite ein Radiumröhrchen (10 *mg*) angebracht, und zwar so, daß sich das untere Ende, in dem das $RaBr_2$ lag, dicht neben der zunächst weiterwachsenden Wurzelspitze befand. Vier Tage lang dauerte die Bestrahlung der Wurzelspitze, die Wurzeln zeigten Wachstumshemmung und Schädigung. Ein trockener Samen von Vicia faba war 24 Stunden mit 10 *mg* $RaBr_2$ bestrahlt gewesen, kam dann zwei Tage in Wasser von 26° C und darauf in Sägemehl. Nach einem Tage begann die Wurzel hervorzutreten, blieb aber am zweiten Tage der Keimung auf einer Länge von 20 *mm* stehen, verfärbte sich bräunlich und am 17. Tage nach diesem Wachstumsstillstande brachen aus dem inzwischen 75 *mm* lang gewordenen Epikotyl Adventivwurzeln hervor, während Hauptwurzel und später auch die Sproßspitzen zu faulen begannen. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch Erbsen und Bohnen, selbst wenn die Bestrahlung nur neun Stunden gedauert hatte; ferner wenn die Samen erst mehrere Tage nach erfolgter Bestrahlung des trockenen Samens zum Quellen angesetzt oder im gequollenen Zustande bestrahlt worden waren; Bestrahlung aus einer Entfernung von 4 *cm* schien nicht mehr wirksam, wohl aber aus 2 *cm*. Besonders resistent erwiesen sich die Samen von Brassica napus, indem hier eine dreitägige Bestrahlung mit 10 *mg* $RaBr_2$ die Keimung und Weiterentwicklung nicht störte, ja gequollen bestrahlte Samen zeigten sogar eine Beschleunigung in der Keimung. Diese Resistenz zeigte sich auch bei Samen, deren Schale teilweise entfernt war, die Keimlinge der an der entblößten Stelle bestrahlten Samen entwickelten sich so wie die Keimlinge der Samen, welche an nichtentblößten Stellen bestrahlt gewesen waren. Erst nach 10tägiger Bestrahlung des trockenen Samens erwies sich dieser in der Keimung zurückgehalten und in der Weiterentwicklung gehemmt.

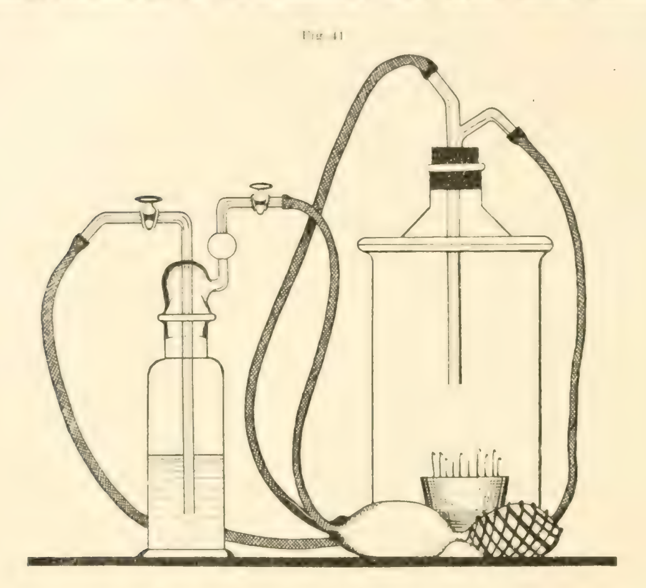
Höchst wertvoll sind die Versuche, in welchen *Molisch* die Beeinflussung von Keimpflanzen durch Radiumemanation feststellte. Zur Einwirkung der Emanation auf die Pflanzen wurde ein zylindrisches Glasgefäß von ca. 24 *cm* Höhe und 16·5 *cm* Breite (Fig. 41), oben mit einem Glasdeckel geschlossen, verwendet. Der Deckel war mit Vaselin luftdicht auf das Gefäß aufgesetzt und trug einen mit Kautschukpfropf versehenen Hals, der von einem Glasrohr durchsetzt war; dieses führte nach unten in den Kulturraum, gabelte sich oben und war so eingerichtet, daß die mit der Kautschukbirne eingepreßte Luft bei dem einen Gabelast in den Kulturraum einströmen und durch ein Loch in den anderen Gabelast abstreichen konnte. Durch Kautschukschläuche stand der Kulturraum mit einer Waschflasche in Verbindung, die eine wässerige Lösung von $RaCl_2$, im ganzen

über die Wirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen auf die Pflanze. Ebenda. Bd. 23. S. 324 (1905). — *E. S. London*, Das Radium in der Biologie und Medizin. Leipzig 1911.

15·1 *mg* $RaCl_2$ = 11·5 *mg* Ra-Metall enthielt. Durch etwa zwanzigmaliges Zusammendrücken des Ballons wird die gasförmige Emanation in den Kulturraum getrieben und dann die Hähne des Erzeugungsgefäßes geschlossen.

Wenn alle 24 Stunden gequirlt und Emanation in den Versuchsraum geleitet wurde, so gelangten in den Versuchsraum ca. 16% der Gleichgewichtsmenge, also 1·84 *g* Ra-Äquivalent = 1·84 Millicurie Emanation; wenn alle 48 Stunden Emanation durchgeleitet wurde, so traten 30% der Gleichgewichtsmenge, d. i. 3·45 Millicurie über. Außer dieser „starken"

Fig. 41.



Apparatur von *Weiss* zur Behandlung von Keimpflanzen mit Radiumemanation.

Emanation wurde noch eine mittelstarke mit 0·0009 Millicurie und eine (alle 24 Stunden in das Versuchsgefäß übergeleitete) „schwache" mit 0·000124 Millicurie verwendet. Eine Millicurie-Emanation in 1 *l* Luft entspricht 2·4 Millionen Mache-Einheiten. Die Emanation wurde alle 24 oder 48 Stunden erneuert. Für die in dem Luftraum über der Lösung und in den Schlauchverbindungen zurückgebliebene Emanation sind etwa 7% in Abzug zu bringen. Die Emanation übt, wenn in genügender Stärke vorhanden, einen hemmenden Einfluß auf die Entwicklung, die auch bei mittelstarker und schwacher Emanation so weit gehen kann, daß Wachstum und Entwicklung sistieren und die Pflanze abstirbt. Bei schwacher Emanation, namentlich wenn die Samen vor der Keimung der Bestrahlung

ausgesetzt wurden, zeigte sich jedoch bisweilen eine merkliche Förderung der Entwicklung. Die tiefe Schädigung durch starke Emanation zeigt sich aber nicht unmittelbar nach der Exposition, sondern die Keimlinge erscheinen nicht besonders geschädigt, jedenfalls lebensfähig, dagegen ist die völlige oder fast völlige Sistierung jeder Entwicklung ein Zeichen, wie hochgradig die Pflanzen beeinflußt sind und nach einiger Zeit erfolgt dann ein rasches, oft plötzliches Absterben. Dieser Stillstand des Wachstums wurde auch mit festen Radiumpräparaten erzielt und als „Radiumstarre" bezeichnet. Bei Phaseolus und Pisum kann man deutlich sehen, daß die Reservestoffe aus den Kotyledonen nicht mobilisiert werden, die Wirkung der Emanation setzt sich als physiologische Nachwirkung kürzere oder längere Zeit auch nach dem Aufhören der Bestrahlung fort. Keimlinge verschiedener Art, gleichgültig ob ihre Samen oder sie selbst der Emanation ausgesetzt waren, bleiben im Wachstum zurück und gehen nach einiger Zeit zugrunde. Aber auch, wenn nach Einwirkung der Emanation noch gutes Wachstum der Keimblätter eintritt, bleibt doch die Endknospe sitzen ebenso wie die Vegetationsspitze der Wurzel; beide entwickeln sich nur langsam weiter. Die Keimlinge lösen ferner ihre Nutation früher auf, strecken also die Spitzen früher gerade als normale, ergrünen langsamer und bilden weniger Anthokyan. Manche, wie Secale cereale und Avena sativa, scheiden an ihrer Spitze eine weiße kristallinische Masse aus. Eine Förderung durch schwache Emanation wurde bei den Keimlingen der Sommerlevkoje (Matthiola incana), Cucurbita Pepo und Helianthus annuus beobachtet, wenn die Emanation auf die Samen und nicht erst auf den Keimling gewirkt hatte. Aber auch die bereits entwickelten Organe der Pflanze werden durch Emanation geschädigt, die Blätter von Aucuba japonica mißfarbig, die von Impatiens Sultani glasig durchscheinend. Robinia pseudacacia, Caragana arborescens etc. werfen in der Emanationsluft ihre Blätter viel früher, auch schon im Frühjahr und Sommer ab, als in reiner Luft. Der Vegetationspunkt der Pflanzen wird nicht bloß in der Entwicklung zurückgehalten, sondern auch anderweitig beeinflußt.[1])

Die Sprosse von Sedum Sieboldii bilden normalerweise dreigliedrige Blattquirle; Sprosse, die in ganz jungen Entwicklungsstadien drei Tage starker Emanation ausgesetzt wurden, entwickeln von da an keine dreiblättrigen, sondern nur dekussiert stehende Blattpaare. In allen genannten Fällen betrug die Menge des Emanationsgiftes, die schädigend oder tötend einwirkte, etwa 0·0000063 *mg*, also Quantitäten, welche bei keinem anderen Gifte physiologische Wirkungen ausüben.

Ausgedehnte Versuche verdanken wir *Stoklasa*[2]) und dessen Mitarbeitern. Eine Förderung der Entwicklung durch die Wirkung des Radiums

---

[1]) *Molisch,* Über den Einfluß der Radiumemanation auf die höhere Pflanze. Sitzungsber. d. k. Akad. Wien. **121.** Abt. I (1912); Über Heliotropismus im Radiumlichte. Ebenda. **120** (1911).

[2]) Vortrag, gehalten auf der 85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Wien 1913. Herr Hofrat Prof. *Stoklasa* hatte die Güte, mir das Manuskript seines Vor-

kann danach auf zweifache Weise erwirkt werden. Zunächst dadurch, daß die Radiumemanation selbst in schwacher Aktivität ungemein günstig auf die Bakterien wirkt, welche elementaren Stickstoff assimilieren und dadurch die Stickstoffanreicherung des Bodens begünstigt. Bei Durchleiten einer Radiumemanation von 1·50 M. E. ergab sich pro 1 *l* der Nährlösung ein Stickstoffgewinn von 104 *mg*, ohne Radiumemanation ein solcher von 59 *mg*, also ein Gewinn um 76·27%. Wo die Radiumemanation eingewirkt hatte, war eine reichere Entwicklung der Nitrifikationsbakterien und ausgiebigere Eiweißsynthese zu beobachten; dies erfolgt auf Kosten der Glukose und der vorhandenen Salpetersäure. Die Radiumemanation fördert demgemäß die synthetischen Prozesse und hemmt die Reduktion der Salpetersäure zu elementarem Stickstoff.

Der Einfluß der Radioaktivität auf die Samenkeimung wurde an Samen von Triticum vulg., Hordeum distichum, Vicia faba, Pisum sat., Lupinus angustifolius, Trifolium pratense, Pisum arvense, Lens esculenta, Vicia sat., Beta vulg. geprüft. Die Samen wurden in geschlossenen Glasgefäßen zum Anquellen in radioaktivem Wasser an Ort und Stelle des Quellenursprungs durch 24 Stunden gebracht, so daß für je 100 Samen 50 *cm*³ Wasser mit 15—100 M. E. verwendet wurden. Zur Kontrolle wurden Samen auch in Wasser angequollen, dessen Radioaktivität durch 8tägiges offenes Stehenlassen entwichen war, ebenso in destilliertem Wasser. Nach dem Anquellen wurden die Samen in gewöhnliche Keimapparate verteilt und täglich 5—10 *cm*³ von den verschieden stark radioaktiven Wässern zugesetzt. Eine schwache Dosierung von Radiumemanation hatte einen günstigen Einfluß auf die Keimungsenergie der Samen, wiewohl der Erfolg individuell verschieden ist, doch hemmen 50 M. E. bereits meistens. Natürliches Quellwasser wirkt energischer als künstlich aus $RaCl_2$ hergestellte Emanation. Im günstigen Fall wird die Keimungsenergie um 70—130% erhöht. Ganz besonders lehrreich waren die Wasserkulturversuche mit wachsenden Pflanzen. Die Trockensubstanz derselben wurde nach 46 Vegetationstagen bestimmt, nachdem die Pflanzen 18 Tage unter dem Einflusse von im ganzen 384 M. E. gestanden hatten.

	In radioaktivem Wasser Trockensubstanz	In nicht radioaktivem Wasser Trockensubstanz
Pisum arvense	6·873 *g*	2·137 *g*
Vicia faba	12·887 „	6·009 „
Lupinus angustifolius . .	3·793 „	1·845 „
Hordeum distichum . . .	9·085 „	0·906 „

Durch Anwendung von radioaktivem Wasser von 70 M. E. wurde eine um 62—164% größere Menge an Pflanzenmasse geerntet. Dagegen üben 300 und 600 M. E., die jeden vierten Tag erneuert wurden, schon nach

trages noch vor der Veröffentlichung zur Verfügung zu stellen, wofür ich auch an dieser Stelle meinem verbindlichsten Danke Ausdruck verleihen möchte.

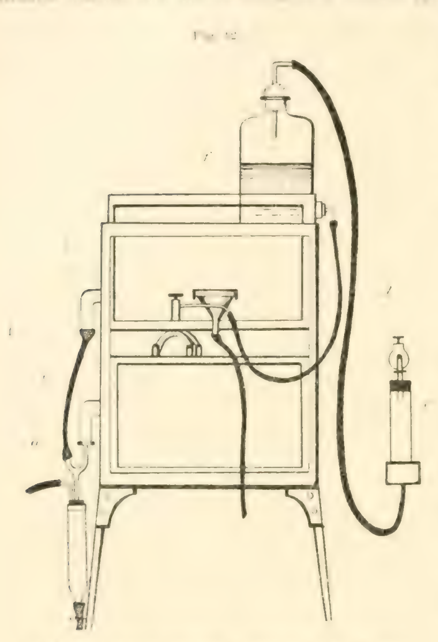
45 Vegetationstagen einen schädlichen Einfluß aus. Auch das Begießen von Topfpflanzen im Glashause mit Wasser von 300 M. E. jeden vierten Tag (bei 5—7 *kg* Erde) übt nach 50—70 Vegetationstagen schon einen schädlichen Einfluß, die Blätter erschienen rotbraun verfärbt, das Chlorophyll im Kollenchym vollständig zersetzt, Plasmolyse in den Zellen: es kommt also hauptsächlich auf die richtige Dosierung der Radiumemanation an, das Wachstum ist bei entsprechend schwacher Aktivität ein rascheres und üppigeres, der Ertrag höher, der Blütenansatz und die Befruchtung finden rascher statt, dagegen kann zu starke Dosierung die Pflanzen in ihrem Wachstum hemmen, ja sie völlig vernichten. Dasselbe gilt für die Versuche, in denen der Vegetationserde Nasturan oder Erzlaugenstücke zugesetzt wurden. (0·5—4 *g* Nasturan auf 7—18 *kg* Erde steigert den Ernteertrag bedeutend.) Versuche in der Praxis des Großbetriebes mit radioaktivem Quellwasser und radioaktiven, gemahlenen Mineralien als Dünger haben ebenfalls den besten Erfolg gezeitigt.

Über die Einwirkung der Röntgenstrahlen auf die Keimung liegen Versuche von *Koernicke* vor. Gequollene Bohnenkeime wurden in feuchtem Sägemehl zum Keimen gebracht, nach drei Tagen Exemplare mit gleich langen Wurzeln ausgesucht und in einen mit Sägemehl gefüllten *Sachs*schen Keimkasten gebracht. Eine der beiden geneigten Glasscheiben wurde durch eine Holzplatte ersetzt; in den Kasten wurden nun, der Holzplatte genähert, zwei Reihen von je sechs Keimlingen gepflanzt, und zwar so, daß die sechs rückwärtigen Exemplare hinter den Räumen sich befanden, welche die sechs vorderen zwischen sich ließen. Durch eine hölzerne Querwand wurde dann der Kasten in zwei Abteilungen mit je sechs Keimlingen geteilt, der vor der einen Hälfte befindliche Teil der äußeren Holzplatte erhielt eine Bleibedeckung zur Absorption der auf diese Kastenhälfte wirkenden Röntgenstrahlen. Auf den so vorgerichteten Kasten wirkten nun von der geneigten Holzplatte her die Röntgenstrahlen. Die Bestrahlung wurde so lange fortgesetzt, bis ein neben die Objekte der ersten, d. h. der Röntgenröhre näheren Reihe vorher gebrachter *Holzknecht*scher Reagenzkörper das Bestrahlungsmaß von 24 H.-Einheiten und ein in der zweiten Reihe befindlicher die Farbenintensität aufwies, die 20 H.-Einheiten zukommt.

Die Strahlen wirken hemmend auf das Wachstum ein, aber auch hier zeigt sich zunächst keine Schädigung, vielmehr sogar primär eine Wachstumsbeschleunigung und erst nach einiger Zeit zeigt sich Stehenbleiben des Wachstums als physiologische Nachwirkung; der Zeitpunkt des Eintretens dieser Nachwirkung ist abhängig vom Objekt und seinem physiologischen Zustande im Momente der Bestrahlung. Besonders widerstandsfähig erwiesen sich die Samen von Brassica napus, die bei einer Strahlungsintensität, welche bei Vicia faba sehr schwer gewirkt hatte, noch keine merkliche Hemmung erlitten. Bei genügend schwacher Einwirkung ist die Wachstumshemmung eine vorübergehende, eine Aufhebung der Keimkraft von trockenen wie gequollenen Samen wird selbst nach zwei-

maliger Bestrahlung mit über 20 H.-Einheiten nicht erreicht. Wurden die trockenen Samen mit über 20 H.-Einheiten bestrahlt und dann bei 26° C im Wasser zum Quellen gebracht, so zeigte sich bei den Samen von Vicia faba und Brassica napus, besonders auffällig bei den letzteren, eine Wachstumsbeschleunigung (von 600 Exemplaren war nach einem Tag schon die Hälfte gekeimt, von den Kontrollsamen nach dieser Zeit erst einer und die Hälfte erst nach drei Tagen), die aber mit der Zeit wieder ausgeglichen wurde. Bei Bestrahlung von vorher gequollenen Samen ergab sich dagegen keine Beschleunigung, dagegen nach zwei Tagen ein Stehenbleiben des Wachstums bei Vicia faba, während V. sativa und Brassica napus weiterwuchsen.[1]

Fig. 12.



Waschapparat nach [illegible]. (Beschreibung im Text.)

Sigmund hat eine große Reihe von Substanzen auf ihre Bedeutung für die Keimung untersucht, auf die Einzelheiten kann aber hier nicht eingegangen werden. Bei der Untersuchung der Giftwirkung wurden bisher hauptsächlich die niederen Konzentrationen der Gifte untersucht, da man annahm, daß höhere Konzentrationen derselben natürlich ebenso deletär wirken müßten wie niedere. Die Kurve der Giftwirkungen ist aber keine so einfache: in kleinsten Dosen häufig die Keimung beschleunigend, schädigen die Gifte in steigender Dosierung, resp. hemmen die Keimung bei bestimmter Konzentration vollständig. Behandelt man aber Samen mit noch stärker konzentrierten Giftlösungen, so sieht man die Beeinflussung wieder abnehmen. *V. Arcichovskij* zeigte, daß die stärksten Konzentrationen von desinfizierenden Stoffen für die Samen weniger giftig sind als die schwächeren Lösungen. Die ungequollenen Samen wurden der Einwirkung des Giftes (Formalin, Silbernitrat, Schwefelsäure) durch 1—256 Stunden

[1] *M. Koernicke*, Über die Wirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen auf den pflanzlichen Organismus. Ber. d. bot. Ges. Bd 22, S. 148 (1904).

unterworfen, dann in einem besonderen Apparate eine Stunde lang mit ca. 6 l fließenden, sterilisierten Wassers gewaschen und dann zum Keimen ausgelegt. Der Waschapparat (Fig. 42) bestand aus dem gläsernen Waschgefäß *A*, das aus einem trichterförmigen unteren Teile *a* und einem Deckel *b* geformt ist. Von *a* gehen die Röhren *d* für Zufluß und *c* zum Ablaufen des Waschwassers aus. Die Chamberlandkerze *e* dient zur Sterilisierung des Wassers mittelst Filtration durch Ton, sie wird vom Gefäße *f* aus mit Wasser beschickt. Der ganze Apparat samt Filterkerze wird vor jeder Waschung im Autoklaven bei 120° sterilisiert und dann das Waschgefäß *A* in die Saatkamera gestellt.

Dauer der Einwirkung Stunden	Formalinlösungen $^1/_8$%	$^1/_4$%	$^1/_2$%	1%	2%	4%	8%	16%	32%	40%	Kontrolle
	Es keimten Prozente Samen										
1	100	100	100	100	86	86	73	88	92	100	100
2	100	86	71	74	31	26	36	75	87	96	100
4	80	44	24	—	—	—		16	84	82	100
8	76	24		—	—		—	—	60	88	100
16	20	—	—	—	—	—	—		60	72	100
32	—	—	—	—	—	—	—	—	32	72	100
64	—	—	—	—	—	—	—	—		46	76 stehen-
118	—	—		—	—	—		—	8	28	— des
256	—	—	—	—	—	—		—		37·5	— Wasser.

Schwefelsäure spez. Gew. 1·84 in Konzentrationen von	$\frac{n}{128}$	$\frac{n}{32}$	$\frac{n}{8}$	$\frac{n}{4}$	$\frac{n}{2}$	n	2n	4n	8n	16n	32n
Prozentsatz gekeimter Samen	94	92	76	48	24	49	5	24	5	92	100

Allerdings zeigt sich in allen diesen Fällen die Keimung mehr weniger verzögert, die Resistenz gegen Mikroorganismen herabgesetzt.

Die Fälle der Nichtkeimung nach einer Aufbewahrung von 128 oder gar 256 Stunden unter Wasser oder Formaldehyd haben nichts mit einer Giftwirkung zu tun, sondern sind auf Mangel an Sauerstoff zurückzuführen, während fließendes, sauerstofffreies Leitungswasser nach dieser Zeit nicht nur nicht schädigend wirkt, sondern das Keimen beschleunigt.[1]

Zahlreiche Gifte erhöhen in sehr geringer Menge die Intensität des Keimungsprozesses, wirken als Reizmittel und beeinflussen gewissermaßen katalytisch den Vorgang des Stoffansatzes. Besonders Mangan- und Aluminiumsalze wirken nach *Stoklasa* wachstumsfördernd. 1% Bleinitrat, 0·01% Borsäure in der Nährlösung wurden von *Bertrand* bzw. *Agulhon* als günstig erkannt. *Bokorny* stellte fest, daß 0·01% Cs_2SO_4 die Gerstenkeimung, 0·05% Li_2SO_4 die Erbsen- und Linsenkeimung, Rb_2SO_4 zu 0·2% die Keimung von Weizen, Erbse, Linse, Bohne, Kohl fördert; 0·005% CS_2 haben denselben Erfolg bei Gerste, 0·01% K_2CrO_4 bei Bohne und Linse, 0·0005% $HgCl_2$ bei Kresse, 0·0025% $CuSO_4$ bei Gerste und 0·005% $CuSO_4$

[1]) *V. Arcichovskij,* Biochemische Wirkung höchst konzentrierter Lösungen. Biochemische Zeitschr. Bd. **50**. S. 233 (1913).

bei Kresse, 0·0025% Phenylhydrazin schon nach zwei Tagen bei Kresse, 0·0025% Anilin bei Gerste und Kresse, 0·01% Hydroxylaminchlorhydrat bei Gerste, 0·001% HF bei Erbse, Linse, Gerste. Der genannte Autor, welcher in neuester Zeit eine große Reihe solcher Versuche unternommen hat[1], zog die Samen direkt in der Giftlösung, welche auf Fließpapier gegossen war, und brachte sie hier zum Keimen.

Fließendes Wasser ist ein ausgezeichnetes Keimungsmittel für größeren Samen. Eine Glasschale von 10 *cm* Durchmesser wird unter einen dünnen, aber ziemlich kräftigen Wasserstrahl gestellt, der ins Zentrum der Schale gerichtet wird und die Samen gleichmäßig bis zum Rande der Schale zurückstößt, wo sie sich in ununterbrochener Wirbelbewegung befinden. So geht die Keimung gut vor sich und die Samen sind überdies während relativ langer Zeit vor Fäulnis geschützt, allerdings verbraucht diese Versuchsaufstellung viel Wasser (150 *l* Wasser täglich für einen Versuch). *Fischer* setzt auseinander, daß die gut gereiften Samen vieler Wasserpflanzen ohne äußeren Ausstoß überhaupt nicht keimen, selbst wenn die Keimungsbedingungen noch so günstig sind. Solche Erfahrungen wurden gemacht mit Sagittaria sagittifolia, Alisma plantago, Potamogeton natans, lucens und pectinatus, Hippuris vulg., Polygonum amphibium, Scirrhus lacustris und maritimus. Wenn aber z. B. Bakterien die Keimflüssigkeit ansäuern, dann keimen diese Samen. Im weiteren Verlaufe zeigte sich, daß die H-Ionen der Säuren und OH-Ionen der Basen kräftige Keimungsreize bilden, und zwar ganz entsprechend dem Ionisierungsgrad der betreffenden Lösung. Die Wirkung der H- und OH-Ionen wird durch das Kation bzw. Anion der angewendeten Verbindung mehr oder weniger beeinflußt, wozu noch Temperatur und Dauer der Einwirkung kommen. Wie explosiv Säure auf ruhendes Protoplasma wirkt, zeigt folgende Tabelle: Die Samen wurden mit 10 Mol. HCl bei 20° C behandelt und nach guter Spülung mit Leitungswasser bei 25—27° C zum Keimen aufgestellt.

	½ Minute	1 Minute	2 Minuten	4 Minuten	8 Minuten	16 Minuten	
Zahl der Samen .	357	312	331	376	382	400	(Behandl.
Gekeimt nach 13 Tagen	63	116	213	10	1	—	mit
In Prozenten	18	37	64	2·7	0·3	—	Säure).

Die Reizung durch H- oder OH-Ionen verändert aber auch den Charakter der Keimung: bei ersterer bleiben die Keimlinge etwas länger farblos und auf einer Größe von 2—5 *mm* stehen, bei H-Reizung wachsen die Keime etwas schneller und ergrünen auch rascher. Läßt man der ersten Ionenbehandlung eine Behandlung mit dem zweiten Ion folgen, so findet wohl gewissermaßen eine Neutralisierung der ersten Behandlung statt, gleichzeitig wird aber auch der zweite Keimungsmodus eingeleitet und setzt sich durch.[2] Gut studiert ist auch die „oligodynamische“ Wir-

[1] *Th. Bokorny*, Über den Einfluß verschiedener Substanzen auf die Keimung der Pflanzensamen. Biochem. Zeitschr. Bd. 50, S. 1 (1913).

[2] *A. Fischer*, Wasserstoff- und Hydroxylionen als Keimungsreize. Ber. d. bot. Ges. Bd. 25, S. 108 (1907).

kung *(Nägeli)* von Metallsalzspuren; so wurde beobachtet, daß Keimwurzeln in Wasser, welches aus Metallapparaten destilliert worden war, nicht weiter wuchsen, wohl aber trat normale Entwicklung ein, wenn das Wasser aus Glas umdestilliert worden war. *Barladean* (Bern) weist neuerdings ebenfalls auf die Schädlichkeit des Laboratoriumsdestillates für die Pflanzenwurzeln hin und zeigte, daß Wasser, welches aus Glasgefäßen mehrere Male destilliert worden war, offenbar durch die herausgelösten Salze der Alkalien und Erdalkalien einen fördernden Einfluß auf die Wurzelentwicklung übte (Münchener med. Wochenschr. 1913, Nr. 29, pag. 1601). Silber, Blei, Zinn erteilen übrigens dem Wasser keine schädliche Wirkung, wohl aber Kupfer; schon 1—2 Zehnmillionstel Kupfergehalt soll zur Hemmung des Wachstums ausreichen; das beruht auf dem merkwürdigen Speicherungsvermögen, welches die Pflanzenzellen für die Salze von Schwermetallen zeigen, welches Speicherungsvermögen ja bei einigen (Galmeiveilchen für Zinksalze, Polycarpaea spirostylis enthält Kupfer bis zu 560 *mg* im Kilo Trockensubstanz und wird in Nordqueensland „copperplant" genannt, weil aus ihrem Vorkommen auf die Anwesenheit von Kupferablagerungen im Boden geschlossen wird; in neuerer Zeit konnte *Molisch* bei Wasserpflanzen so intensive Eisen- und Manganspeicherungen nachweisen, daß die betreffenden Pflanzen nicht grün, sondern braun erschienen) Pflanzenarten ganz besonders ausgeprägt ist. Die große Empfindlichkeit der Pflanzen gegen Quecksilberdämpfe wird gewöhnlich viel zu wenig beachtet, man sollte dieses Metall nie zu Abschlüssen von Glocken wählen, unter denen Pflanzen vegetieren, ohne mindestens für eine über das Quecksilber gebreitete Flüssigkeitsdecke, am besten Glyzerin, zu sorgen. Ammoniakdampf hemmt bereits in einer Verdünnung 1 : 24.000 die Keimung von Vicia faba, zu 1 : 20.000 jene von Phaseolus vulg. und Zea Mais, 1 : 5000 die von Liliaceenzwiebeln. *Becker* konnte zeigen, daß die Keimung der Scheibenfrucht von Dimorphotheca pluvialis durch Vorbehandlung mit 0·3 Mol. HNO_3 verzögert, die der Randfrüchte ganz gehemmt wurde, dagegen wirkte *Knop*sche Nährlösung beschleunigend und hob die hemmende Wirkung der Salpetersäure bei den Randfrüchten fast ganz auf; dagegen wirkt bei Atriplex hortensis Vorbehandlung mit 0·3 Mol. Salpetersäure keimungsfördernd. *Lehmann* und *Ottenwälder*[1]) haben gefunden, daß Salpetersäure bei bestimmter Konzentration und geeigneter Temperatur eine Keimung der Samen von Epilobium hirsutum und Lythrum salicaria ermöglicht, wo die Keimung ohne Salzsäure, also auf destilliertem Wasser nicht ausgelöst wird. Die optimale Säurekonzentration schwankt mit der Samenart und der Temperatur, sie ist zumeist ziemlich niedrig zwischen 0·00625 und 0·05 Mol. Ob Salzsäure als Keimungsreiz oder als Gift wirkt, hängt, abgesehen von den bereits

[1]) *E. Lehmann* und *A. Ottenwälder*, Über katalytische Wirkung des Lichtes bei der Keimung lichtempfindlicher Samen. Zeitschr. f. Bot. Bd. 5. S. 337 (1913). — *F. Lehmann*, Über die Beeinflussung lichtempfindlicher Samen durch die Temperatur. Zeitschr. f. Bot. Bd. 4. S. 465 (1912).

erwähnten Umständen, auch sehr von der Versuchspflanze ab, so pflegen Cruciferen und Compositen auch durch minimalste Salzsäuremengen schon getötet zu werden. *Baar* fand in 0·5—1%iger Salzsäure ein Mittel, um die Ruheperiode der Samen von Amarantus retroflexus abzukürzen. Diese Samen werden im Herbst reif, keimen aber erst im nächsten Frühjahr. Mit verdünnter Salzsäure oder Phosphorsäure dagegen behandelt, keimen sie schon im Oktober, aber nur im Dunkeln, im Licht sind sie auch dann nur zu äußerst geringem Prozentsatz zur Keimung zu bringen.[1])

Ohne Zutritt von Luft oder besser gesagt von Sauerstoff ist keine Keimung möglich. Wenn Samen unter Wasser liegen, so keimen sie hauptsächlich deshalb nicht, weil sie an Sauerstoffmangel leiden und nur solche Körner, welche etwa obenauf schwimmen, vermögen zu keimen; ebensowenig findet eine Keimung bei Samen von Wasserpflanzen in ausgekochtem (luftfreiem) Wasser statt oder aber wenn das Wasser durch eine Ölschichte abgesperrt wird. Das ist auch nicht wunderzunehmen, da ja die Keimung ein Wachstumsprozeß ist, bei welchem große Energiemengen aktiviert werden müssen, die durch intramolekulare Prozesse nicht aufgebracht werden können. Natürlich kann auch in einem indifferenten Gase wie Wasserstoff oder Kohlensäure keine Keimung stattfinden und in eine Glasröhre eingeschmolzene, gequellte Samen keimen gleichfalls nicht.

Wir haben schon davon gesprochen, daß in fließendem Wasser, also bei fortdauernder Sauerstoffzufuhr sehr lebhaft Keimung erfolgt; die Lufträume des Samengewebes vermögen soviel Sauerstoff einzuschließen, daß die erste Anregung zur Keimung des von der Samenhülle fest eingeschlossenen Samens durch diesen Sauerstoff gegeben wird. Deshalb kann die Keimung verhindert werden, wenn die Samen unter Wasser getaucht und unter der Luftpumpe von Luft befreit werden, wobei die Lufträume durch Wasser erfüllt sind; wenn dann auch das Keimprozent unter Umständen keine Beeinträchtigung erfährt, so wird doch die Keimzeit wesentlich verlängert. In einzelnen Fällen kann aber auch hier eine Beschleunigung der Keimung durch das Entfernen der Luft gegeben sein, wie bei der bespelzten Gerste, der Sonnenblume, dem Roggen. Überhaupt kann ein Zuviel an Sauerstoff ebenso die Keimung beeinträchtigen wie ein Zuwenig. So keimen Bohnen in reinem Sauerstoff nur langsam und erzeugen kränkliche Keimlinge, die ein abnormes Aussehen zeigen, bei Zea Mais, Ervum Lens, Pisum sativum gelangte in *Böhms* Versuchen die Entwicklung der Embryonen nicht über die ersten Stadien der Wurzel- und Stengelbildung hinaus und selbst Gasgemische mit einem hohen Prozentsatz an Sauerstoff wirken schädlich, erst wenn der normale atmosphärische Partiardruck des Sauerstoffes erreicht ist, treten normale Keimungsbedingungen ein; in diesem Falle schädigt auch rein dargebotener Sauerstoff nicht. Demnach wird die Keimung sowohl im luftverdünnten Raume als auch bei atmosphärischem Überdruck gehemmt, das Minimum des Luft-

[1]) *H. Baar*, l. c.

druckes, bei dem Keimung überhaupt noch erfolgt, ist 120 *mm* Quecksilber für Kresse, 60 *mm* für Gerste. Praktische Bedeutung hat dieser Umstand bei Keimungsversuchen bezüglich des mehr oder minder tiefen Einbringens der Samen unter die Erde. Werden die Samen zu tief gesteckt und bildet das Keimbett über ihnen eine allzu feste Kruste, so kann die Sauerstoffzufuhr, besonders in einem festgestampften Boden des Keimgefäßes so gehemmt sein, daß aus diesem Grunde keine Keimung erfolgt. Auch bei der Sauerstoffwirkung sind aber mehrere Momente maßgebend: so fand *Becker*[1]) bei den Früchten von Dimorphotheca pluvialis eine ausgesprochene Förderung der Keimung in Sauerstoff gegenüber jener in Luft, und zwar erschienen die Randfrüchte relativ mehr gefördert als die Scheibenfrüchte.

Bekanntlich vermögen die Leguminosen infolge ihrer Symbiose mit stickstoffbindenden Bakterien den molekularen Stickstoff der Luft zum Aufbau von Eiweiß auszunützen, man braucht also in ihren Kulturboden gebundenen Stickstoff in Form von Nitraten oder Ammonsalzen nicht hineinzutun, dagegen kommen sie ohne Stickstoffsalze nicht fort, wenn die Bakterien durch heiße Sterilisation des Bodens vernichtet worden waren. Es zeigte sich aber dabei, daß die Sterilisation eines Bodens durch Erhitzen für die Pflanze, welche nachher dahin versetzt ist, auch für eine Nichtleguminose, überhaupt nicht gleichgültig ist. Wie durch längere Kultur derselben Pflanzenart in einem Boden dieser für Pflanzen derselben Art giftig wird, indem diese Pflanzenart in solchen Böden die Erscheinungen der „Bodenmüdigkeit" zeigt, so entstehen auch beim Sterilisieren der Böden giftige Substanzen, welche dem Gedeihen der Pflanze Eintrag tun. Nach *C. Schulze*[2]) scheinen im sterilisierten Boden wachsende Pflanzen im wesentlichen unter dem Einflusse zweier entgegengesetzt wirkender Faktoren zu stehen. Je nach der allgemeinen Beschaffenheit des Bodens entstehen beim Sterilisieren mehr oder weniger schädlich wirkende Zersetzungsprodukte, welche die Versuchspflanze je nach dem Grade ihrer individuellen und je nach der durch ihre Art bedingten Empfindlichkeit mehr oder weniger stark beeinflussen. Dem entgegen wirkt der das Wachstum der Pflanze befördernde Einfluß der Nährstoffaufschließung im Boden, insbesondere seines unlöslichen, nicht ohne weiteres zugänglichen Stickstoffvorrates. Je nachdem nun der eine oder andere dieser beiden Faktoren im einzelnen Falle überwiegt, kommt eine Erhöhung oder Verminderung der Ernte an Pflanzensubstanz zustande. Durch eine Kalkgabe läßt sich die Wirkung der Zersetzungsprodukte des Bodens stets ganz oder fast ganz aufheben. Die Bedeutung dieser Tatsache für die Anstellung von Vegeta-

---

[1]) *H. Becker*, Über die Keimung verschiedenartiger Früchte und Samen bei derselben Spezies. Beitr. z. bot. Zentralbl. Bd. 29. S. 21 (1912).

[2]) *C. Schulze*, Einige Beobachtungen über die Einwirkungen der Bodensterilisation auf die Entwicklung der Pflanze. Landwirtschaftl. Versuchsstat. Bd. 65. S. 137 (1907).

tionsversuchen in durch Hitze sterilisierten Böden liegt auf der Hand, und da sich nicht alle Pflanzenarten gleich empfindlich verhalten, die Notwendigkeit, bei solchen Versuchen Boden und Pflanze entsprechend auszuwählen, damit nicht die fast unvermeidlichen Störungen das Resultat der Versuche verschleiern. Am typischesten treten schädigende Einflüsse der Bodensterilisation beim Senf hervor, auch bei Hafer im Wiesenboden bleiben die Pflanzen in sterilisiertem Boden wesentlich gegen jene in nichtsterilisiertem Boden gezogenen zurück, überall tritt in mehr oder weniger hohem Maße Gelbwerden der Blätter ein. Haferpflanzen in Ackerboden zeigen dagegen keine Krankheitserscheinungen, aber auch hier bleiben die Pflanzen zurück, wobei es freilich infolge der Bodenaufschließung später zur erheblichen Erhöhung der Produktion an Pflanzensubstanz kommt; bei Hafer in Gartenboden zeigte sich sogar im sterilisierten Boden von vornherein eine Förderung der Pflanzenentwicklung. In den drei untersuchten Bodenarten entstehen also in ganz verschiedenem Maße Giftstoffe. Beim Senf, der gegen Bodensterilisation ganz besonders empfindlich ist, zeigte sich dieselbe Abstufung. Die Krankheitserscheinungen sind hier sehr intensiv und bestehen im Gelbwerden und Abwerfen der Blätter, aber hier verwischen oft individuelle Differenzen die typische Abstufung in den einzelnen Bodenarten.

Viel weniger als Senf, aber immer noch sehr empfindlich zeigen sich Erbsen, noch weniger Buchweizen und bei Wiesengräsern erscheint eine Giftwirkung überhaupt nicht. Bei den leidenden Pflanzen ist die Gesamternte immer kleiner, während die Stickstoffaufnahme relativ groß ist infolge Aufschließung der anorganischen Stickstoffquellen des Bodens durch Erhitzung.

Will man eine üppige Entwicklung der Pflanzen hervorrufen, so muß man für Düngung des Bodens, für künstliche Bereicherung der natürlichen Nahrstoffquellen sorgen, und zwar sind es außer Stickstoffverbindungen hauptsächlich die Verbindungen von Kali und Phosphor, die dem Boden zugeführt werden. Auf die Methoden und Erfolge der Düngung soll hier, als für das im kleinen angestellte Experiment nicht wesentlich, nicht näher eingegangen werden, wiewohl für zahlreiche pflanzenphysiologische Versuche eine Erweiterung der Befunde durch solche an Freilandpflanzen, in natürlicher Umgebung und in größerem Maßstabe gewonnene, notwendig wäre. Es muß diesbezüglich vorläufig auf die sehr ausgedehnte landwirtschaftliche Literatur hingewiesen werden. Bemerkt sei nur, daß durch *S. Strakosch*[1]) die merkwürdigen Beziehungen zwischen Produktion von organischer Substanz durch Assimilation und Entnahme von mineralischen Bodennahrstoffen, was dieser Autor mit dem jetzt in der wissenschaftlichen Terminologie bereits eingebürgerten Ausdruck „assimilatorischer Effekt" bezeichnet, aufgedeckt wurden, indem bei verschiedenen Pflanzen-

[1]) S. *Strakosch*, Das Problem der ungleichen Arbeitsleistung unserer Kulturpflanzen. Berlin 1907.

arten die Erntewerte bei gleichzeitigem Bedarf an Nährsalzen als sehr ungleich erkannt wurden. Über den Wert der verschiedenen Düngemittel im wissenschaftlichen Experiment führen *L.* und *K. Linsbauer*[1]) folgenden instruktiven Versuch an: Auf je 10 *l* Wasser lösen wir 10 *g* Doppelsuperphosphat (im wesentlichen ein Gemenge von $MgHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$ und $2 CaSO_4$), 10 *g* KCl und 30 *g* $NaNO_3$. Damit begießen wir statt mit gewöhnlichem Wasser eine Topfpflanze, deren Erde vorher nicht ausgetrocknet sein darf, sondern eventuell früher mit gewöhnlichem Wasser begossen wird. Sollten auch die Blätter mit dieser Nährlösung besprengt worden sein — was zu vermeiden ist — so werden sie mit Wasser abgespült. Pelargonien, Fuchsien, Veilchen, Reseden oder Chrysanthemen begießt man im Beginne der Entwicklung wöchentlich einmal, später, zur Zeit des lebhaften Treibens, sogar zweimal in der Woche. (Primeln, Zyklamen, Knollenbegonien behandelt man in der gleichen Lösung, nachdem man sie vorher mit Wasser verdünnt hat, und zwar in der größten Wachstumsperiode nur etwa alle 8—10 Tage.) Wir suchen nun drei möglichst gleich entwickelte Topfpflanzen derselben Art aus und begießen den ersten Topf nur mit gewöhnlichem Wasser, den zweiten mit der obigen Lösung, aus der wir den Chilisalpeter weggelassen haben, endlich den dritten Topf mit der vollständigen Lösung. Bei richtiger Kultur zeigt sich meist, daß nur bei gleichzeitiger Stickstoffdarbietung die Kaliphosphatdüngung einen, dann allerdings sehr deutlichen Erfolg hat.

Was die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Keimung anbelangt, so sind wohl nach dieser Richtung zahlreiche Versuche gemacht worden, ohne daß aber wenigstens in den meisten Fällen die nötige Exaktheit dabei zur Anwendung kam, vor allem hat man erst in neuester Zeit daran gedacht, die Stärke des verwendeten Stromes zu beachten, wiewohl Versuche über Elektrokultur schon seit Jahrhunderten angestellt werden. Ferner hat man die Nebenumstände, wie Temperatur, Feuchtigkeit, Substrat etc., niemals in Rechnung gezogen und vor allem der Individualität der Pflanze keine Beachtung geschenkt. Daß aber diese Momente berücksichtigt werden müssen, beweist schon der Umstand, daß bald eine fördernde, bald eine schädigende Wirkung des elektrischen Stromes gesehen wurde. Man kann die Elektrizität auch in zwei verschiedene Arten auf die Pflanze direkt einwirken lassen: 1. indem man zwei Metallplatten in den Boden versenkt und dieselben mit einer Stromquelle verbindet, dann geht der Strom durch die Erde und wirkt auf die Pflanzen ein, welche sich im elektrischen Felde befinden; 2. indem man den Strom durch die Pflanze selbst gehen läßt. Eine Metallplatte, die mit dem einen Pol einer Stromquelle verbunden ist, wird in die Erde gesenkt und um den Stamm der Versuchspflanze ein Draht gewunden, der mit dem anderen Pol der Stromquelle verbunden ist. Natürlich lassen sich solche Versuche nur an

[1]) *L.* u. *K. Linsbauer,* Vorschule der Pflanzenphysiologie. Wien 1911.

stärkeren Pflanzen, vornehmlich Holzgewächsen durchführen. 3. indem man die Pflanze der direkten elektrischen Entladung aussetzt, also überhaupt nicht leitend mit der Stromquelle verbindet, sondern etwa ein Netz von Drähten über die Versuchsparzelle spannt und gegen den Erdboden isoliert; der eine Pol einer Elektrisiermaschine wird mit dem Drahtnetz, der andere Pol mit dem Erdboden verbunden. Die Pflanzen dienen bei dieser Versuchsanordnung gewissermaßen als Blitzableiter für die Luftelektrizität und durch sie wird vermittelst der dunklen elektrischen Entladung ein Ausströmen der Elektrizität an den Spitzen, z. B. den Grannen des Getreides erfolgen, was sich mitunter als St. Elmsfeuer äußert. Diese dritte Art der Beeinflussung ist gleichzeitig die längst geübte und besonders durch *Lemström* ausgebildet worden. Er spannte über die Pflanzen ein Metalldrahtnetz, das isoliert und mit einer Reihe Messingspitzen versehen war; dieses Netz wurde mit dem positiven Pol einer *Holtz*schen Influenzmaschine in Verbindung gesetzt, während der negative Pol in die Erde mündete. Diese Maschine wurde mit der Hand oder durch mechanischen, resp. elektrischen Antrieb in Bewegung gesetzt. Die Samen wurden in nach der Südseite des Fensters offenen Pappendeckelgehäusen in Töpfen placiert, in jeden Topf wurde unten ein Zinkstreifen gesteckt, der durch einen Metallfaden mit den Gasrohren des Raumes in Verbindung stand, oberhalb der Töpfe wurden die mit den Spitzen versehenen Netze aus Draht befestigt; in der einen Abteilung ging der Strom von der Luft zur Pflanze, in der anderen umgekehrt, während eine dritte als stromlose Kontrolle diente. Bei Freilandversuchen verwendete *Lemström* Drahtnetze, deren Drähte 2 *mm* Durchmesser hatten, an Porzellannäpfen als Isolatoren befestigt waren, während die Drähte in einem gegenseitigen Abstand von 100 *cm* standen und in je 50 *cm* Abstand eine Metallspitze trugen. Das Netz stand wieder in Verbindung mit dem positiven Pol einer vierscheibigen Influenzmaschine, der negative Pol derselben mit einer kleinen, in den Boden eingelassenen Zinkplatte. Die Maschine war untertags acht Stunden in Tätigkeit. Die Ernte des elektrischen Feldes übertraf die der nicht elektrisierten Gerste um 35·5%. Es seien einige Zahlen *Lemströms* angeführt, welche gleichzeitig beweisen, daß die Resultate durchaus nicht für alle Pflanzen gleich günstig sind und daß mitunter auch negative Werte resultieren. Im allgemeinen sind im Wachstum und Ernteergebnis gefördert, und zwar qualitativ und quantitativ und in bezug auf die Raschheit der Entwicklung (Erdbeeren gelangen in 24 statt in 56 Tagen zur Reife) die Zerealien, Wurzelgewächse, wie Rübe, Kartoffel etc., manche Leguminosen, Erdbeeren, Laucharten, während in der Entwicklung unbeeinflußt gelassen oder gehemmt werden Erbse, Karotte, Weißkohl, Kohlrübe, weiße Rübe, Tabak. Namentlich die Getreidearten zeigen in mittleren Boden unter dem Einflusse der Elektrizität einen Vorteil von 40% gegenüber den unbehandelten in erstklassigen Böden, aber auch ein Überwiegen von 75% ist keine Seltenheit.

Pflanze	Versuchsparzelle, Zahl der Pflanzen	Gewicht in Kilogramm	Kontrollparzelle, Zahl der Pflanzen	Gewicht in Kilogramm	Perzentuelle Ernteunterschiede
Weiße Rübe	56	31.982	157	43.343	+ 107·2
Kartoffel	268	21.281	990	44.694	+ 76·2
Rote Rübe	107	24.600	263	36.551	+ 65·29
Radieschen	26	2.295	57	3.166	+ 59·1
Pastinaca sat.	181	16.205	507	29.067	+ 54·45
Lauch	51	7.705	98	10.425	+ 42·11
Sellerie	45	22.207	98	35.722	+ 36·90
Karotte	695	27.201	1009	41.438	— 5·12
Kohlrübe	8	2.869	16	5.382	5·23
Weißkraut	13	14.025	15	28.684	— 43·58
Weißkohl	15	14.72	23	2.119	+ 1·8
Weiße Rübe	91	4.356	163	7.459	+ 2·58

Für exakte Laboratoriumsversuche eignet sich etwa folgende Elektrokulturanlage (*Gassner*): Die den hochgespannten Strom, mit dem die Pflanzen bestrahlt werden, erzeugende Influenzmaschine befindet sich in einem staubdichten Glaskasten[1]) und wird durch einen kleinen Elektromotor mit konstanter Geschwindigkeit getrieben. Der eine Pol der Influenzmaschine ist mit den Versuchspflanzen, resp. mit der Erde, in der sie wurzeln, der andere mit dem über denselben an Glasröhren isoliert aufgehängten Drahtnetz verbunden, das nach unten gerichtete Spitzen zeigt. Wie man sich durch Hineinhalten der Hand in die zwischen den Pflanzen und den Spitzen befindliche Luft überzeugen kann, findet ein ständiger Elektrizitätsaustausch zwischen Drahtspitzen und Pflanzen statt. Für Versuche im großen eignen sich Influenzmaschinen nicht, weil sie gegen äußere Einflüsse, namentlich Staub, sehr empfindlich sind und zu funktionieren aufhören. Für solche Zwecke bedient man sich des gewöhnlichen Wechselstroms. Dieser wird durch Transformatoren zur gewünschten Spannung umgewandelt und der so erhaltene hochgespannte Wechselstrom mittelst sogenannter Gleichrichter in hochgespannten Gleichstrom umgeformt, so kann man hochgespannte Gleichströme ununterbrochen erzeugen. Oder man kann die atmosphärische Elektrizität auswerten, indem man durch Ballons oder Drachen nach dem Vorgange von *Höstermann*-Dahlem und eines von den Ballons zur Erde gehenden Leitungsdrahtes hochgespannten Strom aus den oberen Luftschichten herunterholt. *Gassner* ging in der Weise vor, daß er die zu behandelnden Samen in Blumentöpfen mit gut gemischter Gartenerde möglichst gleichmäßig auslegte und kurz vor dem Auflaufen der Pflanzen mit der elektrischen Behandlung begann. Hierzu wurden die Töpfe in einzelne durch Glasplatten oder Pappe gebildete Zellen gestellt und mit der Erde leitend verbunden. In verschiedenen Abständen (8—60 *cm*) hingen über den Töpfen an Glasstäben isolierte Nadeln mit der Spitze nach unten; da je nach der Form der Spitze die

---

[1]) *L. Lemström*, Expérience sur l'influence d'électricité sur les végétaux. Helsingfors 1890. — Derselbe, Elektrokultur (übersetzt von *O. Pringsheim*). Berlin 1902.

in die Luft ausströmende Elektrizität eine verschiedene ist, wurden die sehr gleichmäßigen Grammophonnadeln für diesen Zweck verwendet. Der eine Pol der betreibenden Influenzmaschine wurde mit der Erde, der andere mit den über den Pflanzen aufgehängten Nadeln verbunden. Die elektrische Behandlung (14 Stunden täglich) ließ bei Pisum sativum und Helianthus annuus nach 14 Tagen keinen Unterschied mit der Kontrolle wahrnehmen, dagegen trat bei Gerste eine sichtliche Förderung ein, was sich zunächst im früheren Durchstoßen des ersten Laubblattes durch das Keimblatt zeigte. Die Wachstumsförderung hält auch später an und beruht nicht nur in einer Steigerung der Assimilationstätigkeit der Pflanze, denn sie zeigt sich auch im Dunkeln. *Gassner* stellte fest, daß in den elektrisierten Töpfen bedeutend mehr Wasser verdunstet wurde, rund das Sechsfache als in den Kontrollgefäßen; die Transpiration ist bedeutend höher, und zwar auch rein physikalisch dadurch, daß während der Elektrisierung ständig ein intensiver Luftstrom unmittelbar an der Oberfläche der Pflanzen vorhanden ist. Eine Steigerung der Transpiration bewirkt aber naturgemäß ein schnelleres Aufsaugen der Nährsalze und wirkt somit als Reiz auf die Wachstumsintensität wie überhaupt auf die physiologischen Prozesse in der Keimpflanze. *Lemström* gibt übrigens auch den Rat, während der heißen Mittagsstunde, die elektrische Behandlung zu unterlassen, weil sie dann[1] schädlich wirkt (der doppelte Wasserverlust durch starke Besonnung und elektrischen „Wind" muß zu Schädigungen der Pflanze führen) und teilt mit, daß starke Erntesteigerungen durch elektrische Behandlung sich nie bei gleichzeitiger ausgiebiger Bewässerung erzielen lassen.

Wenn man einen elektrischen Strom durch den Boden leiten und auf diese Weise die Pflanzen beeinflussen will, kann man in den Boden Metall oder Kohleelektroden einsenken, so daß die zu behandelnde Pflanze zwischen die beiden Platten zu liegen kommt; die in den Boden gesteckten Elektroden können auch gleichzeitig zur Stromerzeugung benützt werden, wenn man einerseits eine Zink-, andrerseits eine Kupferplatte wählt und diese durch einen gegen den Boden isolierten Draht oberirdisch verbindet. Der Stromkreis des Kupferzinkpaares wird durch den Draht geschlossen und ein schwacher Strom durchfließt den Boden, welcher aber allerdings so schwach ist, daß er kaum nachgewiesen werden kann; Pflanzen zeigen sich auch durch solche Ströme nicht im geringsten beeinflußt. Sehr ansehnliche Ströme erzeugt man aber, wenn die Platten nur zur Einführung des Stromes, welcher von einer Dynamomaschine erzeugt wird, in den Boden dienen oder wenn man die Platten einfach mit der Lichtleitung verbindet. Je näher die Elektroden gesteckt werden, je höher die Spannung ist, desto stärker ist der Strom; gewöhnlich beobachtet man dann, daß sich die Wurzeln dem positiven Pol zu krümmen, weil die dem posi-

[1]) *G. Gassner*, Zur Frage der Elektrokultur. Ber. d. Deutschen bot. Ges. Bd. 25. S. 26 (1907).

tiven Pol, der Eintrittsstelle des Stromes zugewendete Wurzelhälfte geschädigt wird, während die dem negativen Pol zugewendete zunächst weiterwächst und normal bleibt. Sehr wichtig für elektrische Keimungsversuche ist nach *R. Löwenherz* die Lage der in den Kulturtöpfen befindlichen Körner zum Strom. Liegen die Körner rechtwinklig zur Stromrichtung, dann pflegt häufig auch bei Verwendung starker Gleichströme eine schädigende Wirkung auszubleiben, während im Falle die Samen in der Stromrichtung liegen, also der Länge nach vom Strom durchflossen werden, gewöhnlich ein Auflaufen überhaupt unterbleibt. Man kann aber auch in diesem Falle die schädigende Wirkung aufheben, wenn man nicht Gleichstrom verwendet, sondern die Richtung des elektrischen Stromes zweimal in der Minute umkehrt, während ein Wechsel der Richtung 2 bis 3mal innerhalb 24 Stunden nicht genügt. In den Fällen, wo nicht die Lichtleitung zur Verfügung stand, verwendete *Löwenherz* zwei hintereinander geschaltete Tauchbatterien von je 5 Chromsäureelementen und geringem inneren Widerstand. Die beiden Batterien wurden hintereinander geschaltet, wodurch eine Batterie von 10 Elementen mit einer Klemmenspannung von durchschnittlich 15 Volt erhalten wurde; in die Gläser der Elemente wurden zunächst nur etwa 100 cm^3 der Chromlösung getan und, wenn die Klemmenspannung anfing abzunehmen, von Zeit zu Zeit neue Chromsäure aufgefüllt. Waren die Gläser voll, so wurde mit der Pipette etwas von der alten Lösung weggenommen und durch neue Chromsäurelösung ersetzt. Es genügte zweimal täglich je 50 cm^3 Lösung durch neue zu ersetzen, um die Klemmenspannung der Batterie auf 15 Volt zu erhalten. Nach dem Begießen der Kulturen steigt die Stromstärke bedeutend[1], ja sie kann gegenüber der bei trockener Erde erzielten den doppelten Wert erreichen. Versuchspflanze war Gerste, die Töpfe waren 22 *cm* hoch und hatten oben einen inneren Durchmesser von 23 *cm*, als Elektroden wurden ein paar Kohlenplatten in den Topf hineingesteckt, in den Klemmschrauben derselben war ein Stück blanken Kupferdrahtes festgeschraubt, das mit den Leitungsdrähten befestigt war. Obzwar die Stromstärke pro Topf im Maximum nur ungefähr 0·015 Ampère betrug, wurde doch, wenn die Samen, die vom Strom durchflossen waren, in der Stromrichtung lagen, das Auflaufen der Samen verhindert oder erschienen wenigstens die zur Entwicklung gelangten Keimlinge geschädigt. Die Kohlenplatten waren 13 *cm* lang und steckten ca. 6 *cm* tief in der Erde, die wirksame Elektrodenfläche war also 13mal $6 = 78\ cm^2$ groß; bei der Stromstärke von 0·015 Ampère pro Topf ist die Stromdichte höchstens 0·0002 Ampère pro Quadratzentimeter in der Nähe der Elektroden, in der Mitte des Topfes noch etwas geringer; ein Strom von weniger als 0·0002 Ampère verhindert also mehr minder das Wachstum der Gerste. Den Befund von *Löwenherz*, daß Wechselstrom genügender Intensität wachstumsfördernde Wirkung aus-

[1]) *R. Löwenherz*, Versuche über Elektrokultur. Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. Bd. 15. S. 137 (1905).

übt, konnte *Gassner* nicht bestätigen und weist mit Recht darauf hin, daß man beim Durchleiten des Stromes durch die Erde auch dessen Wärmewirkung beachten muß, denn die elektrisierten Töpfe erhitzen sich bei größeren Stromstärken auf 10—20° über die Temperatur der nicht elektrisierten, es ist aber nicht auf die Rechnung einer günstigen Wirkung des elektrischen Stromes zu setzen, wenn Gerste bei 25° schneller keimt als bei 10°. Ferner ist, wenigstens bei Verwendung von Metallelektroden, nicht genügend darauf geachtet worden, daß diese von der feuchten Erde sehr rasch angegriffen werden und daß schon Spuren von Metallverbindungen äußerst schädlich auf das Wurzelwachstum wirken. Dagegen hebt *Gassner* eine indirekte günstige Wirkung des Stromes hervor: Wechselströme wirken auf tierische Pflanzenschädlinge des Bodens, z. B. Engerlinge, tötend ein, während sie für die Pflanze indifferent sind. Es gelingt also die Engerlinge zu töten, ohne die Pflanze zu schädigen.

Den Einfluß eines schwachen galvanischen Stromes auf das Wachstum studierte auch *M. Thouvenin.* Er nahm junge Flachskeimlinge, die, in Töpfe versetzt, sich alsbald in ihrem oberen Teil nach abwärts neigten und welkten. Das äußerste Ende des Stengels von zwei solchen Pflanzen wurde mittelst einer Kupferklemme an den Faden eines Zeigerauxanometers befestigt, das Gewicht, welches den Faden spannte, hielt gleichzeitig den Pflanzenstengel aufrecht. Der Faden des einen Auxanometers bestand in einem geschmeidigen Leitdraht, welcher mit seinem freien Ende an dem einen Pole einer elektrischen Batterie befestigt war. Eine blanke Kupferplatte wurde in Verbindung mit dem anderen Pole der Batterie, an dem der Pflanze mit dem Leitungsdraht entgegengesetzten Ende in die Erde gestoßen und ermöglichte so, die Pflanze, sobald der Strom geschlossen war, dem Einflusse eines kontinuierlichen elektrischen Stromes auszusetzen. Daneben befand sich eine Kontrollpflanze unter denselben Bedingungen, aber ohne Stromdurchgang. Es zeigte sich nun, daß jedesmal, wenn nach einigen Stunden der Faden am Ende des Stengels entfernt wurde, die elektrisierte Pflanze künftighin aufrecht blieb, während die nicht elektrisierte sich bei Abnahme des spannenden Fadens sofort wieder krümmte und das Aussehen behielt wie vor dem Versuche. Während unter normalen Verhältnissen das Aufrichten junger Keimpflanzen in die Vertikale mindestens 8 Tage in Anspruch nimmt, brauchten die jungen Leinpflanzen, sobald der elektrische Strom durch sie hindurch gegangen war, dazu nur einige Stunden, selbst wenn nicht, wie das in der Regel notwendig ist, durch eine Glocke für Erhaltung des feuchten Raumes gesorgt war. Die Dauer des Versuches betrug 17 Stunden. Der Strom floß in der Richtung von der Wurzel zum Stamme, seine Stärke betrug zu Beginn 0·0008223 Mikroampere, bei Beendigung des Versuches 0·00421 Mikroampère. Dasselbe Resultat zeigte sich bei Keimpflanzen von Mercurialis musa, Euphorbia Peplus, dagegen versagte Senecio vulgaris; bei den letzteren war schon nach 5 Stunden das günstige Ergebnis ersichtlich; bei Mercurialis annua

mußte der Strom in der Richtung gegen die Wurzel geleitet werden, um günstig zu wirken, während elektrisierte Pflanze und Kontrollpflanze keinen Unterschied zeigten, wenn der Strom in entgegengesetzter Richtung ging. Natürlich ergab sich auch hier die Frage, ob die Transpiration vielleicht unter dem Einflusse des Stromes verändert sei. Wurden nun aber zwei Pflanzen oder Blätter für sich gewogen, dann die eine (A) elektrisiert, die andere (B) nicht, dann nach einer Stunde gewogen, worauf B elektrisiert wurde und A als Kontrollexemplar verblieb, so zeigte sich, daß die stromdurchflossene Pflanze stets mehr Wasser verloren hatte. Der Autor schließt nun aus diesem Ergebnis, daß durch schwache galvanische Ströme die Endosmose vom Wasser gesteigert werde, so daß trotz vermehrter Transpiration noch ein Überschuß von Wasser im Gewebe dessen Turgor vermehrt, denn das Eindringen des Wassers findet in erhöhtem Maße statt (vielleicht durch gleichzeitige Reizwirkung des Stromes auf die wasseraufnehmenden Zellen), als die durch Permeabilitätserhöhung durch den Strom gleichfalls vermehrte Wasserabgabe. Wenn man in Betracht zieht, daß der galvanische Strom auch die Kohlensäureassimilation erhöht, so kann man sagen, daß alle Stoffwechselprozesse, zumindestens die ernährungsphysiologischen, durch den elektrischen Strom gesteigert werden, worauf das so vielfach konstatierte bessere Gedeihen und die Trockengewichtszunahme elektrisierter Pflanzen bezogen werden kann.[1])

Treiben und Wachstumsförderung.

Wenn auch bekanntlich manche Gewächse, wie Stellaria media, ununterbrochen vegetieren und der Samen, kaum der Frucht entfallen, sofort wieder keimt, und nur die Ungunst der äußeren Verhältnisse den Vegetationsprozeß zurückhält, stellen die meisten Pflanzen, z. B. die Holzgewächse unseres Klimas, gegen den Herbst zu ihr Wachstum ein, die Blätter der Laubbäume werden abgeworfen und die Pflanzen machen eine sogenannte „Ruheperiode" durch, d. h. eine Zeit, in welcher sie meistens auch bei Versetzen in die günstigsten Vegetationsbedingungen nicht ohne weiters zum Weitervegetieren zu bewegen sind. Erst bis die Ruheperiode abgeklungen hat, tritt wieder unter normalen Außenbedingungen Weiterentwicklung ein. So treiben Zweige der Linde, welche Anfang Oktober, unmittelbar nach dem herbstlichen Laubfall abgeschnitten wurden und im Warmhaus in ein Glas Wasser gestellt werden, selbst zu Beginn des März noch nicht aus, die Knospen desselben Zweiges treiben aber auch bei viel niedrigerer Temperatur als sie das Warmhaus bietet, sobald die Ruheperiode beendigt ist. Eine solche Ruheperiode, welche nicht nur bei oberirdischen Pflanzenteilen, sondern auch bei Zwiebeln, Knollen, Samen zu beobachten ist, kann nicht als Ruhe im eigentlichen Sinne des Wortes be-

[1]) *M. Thouvenin*, De l'influence des courants galvaniques faibles sur l'endosmose chez les végétaux. Revue gén. de botan. T. **19**, p. 317 (1907); T. **8**, p. 433 (1896) und *G. Pollacci*, Atti Istituto bot. dell' università di Pavia. Vol. **11** (1905).

zeichnet werden, wir müssen uns vielmehr vorstellen, daß unterdes tiefgehende chemische Veränderungen in der Pflanze sich vollziehen, aus deren Resultat sich ein Zustand ergibt, aus dem heraus erst die Mobilisierung geeigneter Baustoffe einerseits und die Möglichkeit der Anlage neuer Teile andrerseits mit Hilfe dieser Stoffe gegeben ist. Es sei hier bemerkt, daß man die Erfolge des Frühtreibens meistens einseitig auf die Mobilisierung des Stoffes, etwa durch Aktivierung glukolytischer oder peptolytischer Enzyme zurückführt, also auf die Zufuhr von Aktionswasser oder höhere Temperatur oder Reize durch Abkühlung, durch Gift etc., während man den Umstand zu wenig berücksichtigt, daß zur Anlage neuer Teile auch die zweckentsprechende Verwendung der mobilisierten Stoffe notwendig ist. Das Sistieren der Vegetation bei Eintritt der kalten Jahreszeit und das „Wiedererwachen" im Frühling wiederholt sich in unseren Klimaten regelmäßig an den betreffenden Pflanzen und erscheint uns als Vegetationsrhythmus, die Ruhezeit ist aber nicht notwendig auf den Winter beschränkt, sondern kann auch bei vielen Knollen- und Zwiebelgewächsen im Sommer eintreten und der Vegetationsrhythmus fällt namentlich bei den Pflanzen tropischer Gegenden mit dem Wechsel der Trocken- und Regenperioden zusammen. Die Ruheperiode der unterirdischen Pflanzenteile, um zunächst von diesen zu sprechen, kann verschiedene Dauer aufweisen. So keimen manche Kartoffelsorten, wenn sie im Herbst aus der Erde genommen und ins Treibhaus gebracht werden, nicht, sondern erst im Februar, die Samen der Mistel keimen von selbst im Herbst und in den Wintermonaten nicht, wohl aber leicht im April, die Samen der Esche keimen in dem Jahre, in welchem sie entstanden sind und in dem darauffolgenden überhaupt nicht, sondern im erst zweitnächsten Jahre. Die Ruheperiode ist in allen diesen Fällen so fest, daß sie durch Schaffung günstiger Wachstumsbedingungen, wie sie im Warmhaus gegeben sind, nicht überwunden werden kann. Diese Art von Ruheperiode nennt *Molisch* die freiwillige. Eine andere Art der Ruhe ist eine aufgezwungene, wenn nämlich die Pflanzen durch ungünstige Wachstumsverhältnisse, z. B. durch Kälte, in der Entwicklung zurückgehalten werden, wenn man beispielsweise Maiglöckchenkeimlinge im Winter in einen Kühlraum bringt und sie hier bis zum nächsten Herbst beläßt: sie treiben nicht, obwohl das unter normalen Verhältnissen im Frühling geschehen wäre. Diese von außen aufgezwungene Ruhe ist eine unfreiwillige. Die Ruheperiode der Kätzchen der Haselnuß oder der Blütenknospen von Forsythia klingt schon Ende Dezember aus. Wenn diese Pflanzen trotzdem sich nach Neujahr im Freien noch nicht entwickeln, so trägt die niedere Außentemperatur daran schuld. Die Ruhe der Pflanzen zeigt ferner zu verschiedenen Zeiten verschiedene Grade der Tiefe. *Johannsen* unterscheidet drei Phasen der Ruheperiode, nämlich Vorruhe, Mittelruhe und Nachruhe. Nach ihm ist „die ganze Periode der Ausdruck einer Schwingung: abnehmende Austreibfähigkeit — gänzliche Ruhe — zunehmende Austreibfähigkeit". Beim Flieder z. B. sind die Winterknospen von ihrer ersten

Anlage bis etwa zum Hochsommer gewissermaßen in Vorruhe, dann folgt bis etwa Ende Oktober die Mittelruhe und schließlich die Nachruhe, aus welcher die Knospen Ende Dezember oder anfangs Januar heraustreten, um von da an nur mehr „unfreiwillig" durch Kälte an der Entwicklung gehindert zu werden. Während bei manchen Zweigen, wie bei Syringa, Forsythia, das Ausklingen der Ruhe sehr bald eintritt, stellt sich dieser Zeitpunkt bei der Linde und Rotbuche relativ spät ein, ja die Ruheperiode kann bei verschiedenen Knospen eines und desselben Zweiges zu verschiedenen Zeiten abklingen, so die der männlichen Haselnußkätzchen schon im November, der weiblichen etwas später und der Laubknospen erst im März.

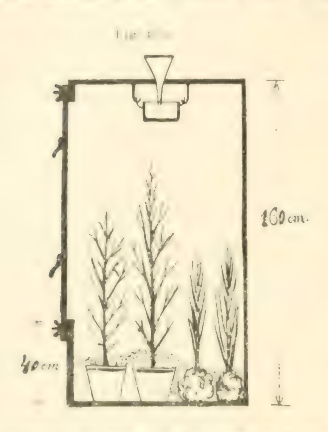
Man kann nun durch verschiedene Mittel die Ruheperiode abkürzen. Bei vielen Holzgewächsen können die jungen, noch gar nicht fertig ausgebildeten Knospen zum vorzeitigen Austreiben veranlaßt werden, wenn man ihre Sprosse entblättert. *Molisch* hat solche systematische Entblätterungsversuche mit Zweigen von Flieder und Hainbuche angestellt. Von Ende bis Anfang Juli treiben vollends entlaubte Exemplare wieder aus und belauben sich reichlich, wenn auch mit kleineren Blättern, vom halben Juli an aber unterbleibt das Treiben fast ganz, vom 1. August völlig. Werden nur einzelne, 20—100 *cm* lange Äste entblättert, während die übrige Hauptmenge der Äste belaubt bleibt, so findet, wenn die Entlaubung Ende Mai durchgeführt wird, ein Wiederaustreiben der inzwischen schon angelegten Winterknospen statt; das Austreiben erfolgt langsamer als bei total entlaubten Exemplaren, aber schon eine teilweise Entblätterung um Mitte Juni bewirkt kein oder fast kein Austreiben mehr.

Abkürzend auf die Ruheperiode wirkt ferner niedrige Temperatur. Kartoffelknollen, die von *Müller-Thurgau* unmittelbar nach der Ernte in den Eiskeller gebracht wurden und hier 14 Tage bei einer Temperatur knapp über Null lagerten, sind imstande, sofort auszutreiben, die Zweige verschiedener Pflanzen, die von *Howard* 7—21 Tage einer Temperatur von 6—8° ausgesetzt waren, fingen früher zu treiben an, als die Kontrollzweige; dagegen wirkt nach *Molisch* ein täglich erfolgender Wechsel zwischen Wärme und Kälte selbst durch mehrere Monate fortgesetzt auf das Austreiben ruhender Knospen nicht nur nicht begünstigend, sondern häufig schädlich ein. Nach *Johannsen* werden Sträucher oder Zweige während der Ruheperiode der Einwirkung von Ätherdampf ausgesetzt. Als Ätherisierungsraum dienen luftdicht verschlossene Glas- oder Metallgefäße (Fig. 13*a*). *Burgerstein* verwendet Glaszylinder von 28 *dm*³ Rauminhalt zu Treibversuchen. Zur Deckung dient dann eine am Rande abgeschliffene und hier mit Talg bestrichene Scheibe aus dickem Glase, die fest angepreßt wird; außerdem wurde über dem Glasdeckel ein Wachstuch in doppelter Lage gebunden und auf dieses zum Beschweren ein Gewicht gelegt. Für Versuche in größerem Maßstab empfehlen sich große, festgefügte Holzplatten, deren Innenwände mit Blech, Stanniol ausgekleidet oder mit Chromleim glasiert sind; auch ein Wasserglasinnenanstrich ist zweckmäßig. In eine

Seitenwand des Kastens ist eine Türe eingeschnitten (Fig. 43*b*), die herausgeschnittene Holzplatte ruht auf einem Falz, der gut eingedichtet ist und wird nach dem Einsetzen des Objektes in den Kasten durch Flügelschrauben möglichst luftdicht angepreßt. Man kann in die Öffnung auch eine Glasscheibe einkitten, damit die Versuche bei gleichzeitiger Belichtung ausgeführt werden können.

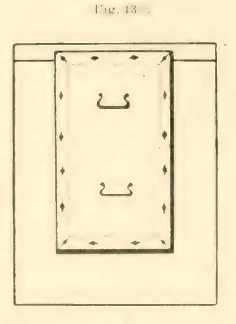
J. Aymard (Montpellier) hat für an der Oberseite zu schließende Ätherisierungskasten einen Sandverschluß empfohlen (Fig. 44). In der Mitte der oberen Kastenwand ist ein Loch angebracht, unter dem im Innern des

Fig. 43a.



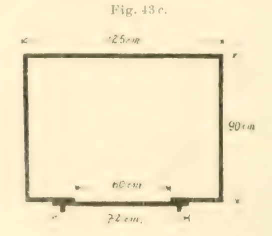
Ätherisierungskasten nach *Johannsen* und dessen Dimensionen. Die Erde der Blumentöpfe, resp. die Wurzelballen sind dicht mit Sand bedeckt, damit der Ätherdampf nur die oberirdischen Organe beeinflussen. Der Äther wird durch den in den Deckel eingelassenen Trichter in ein unterhalb des Deckels hängendes Gefäß eingefüllt.

Fig. 43b.



Abhebbarer Deckel des *Johannsen*schen Ätherisierungsgefäßes.

Fig. 43c.

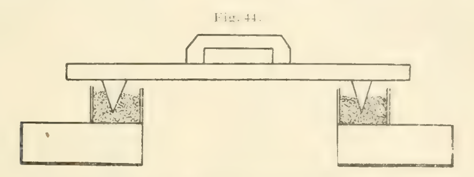


Dimensionen der *Johannsen*schen Ätherisierungsgefäße.

Kastens das zur Aufnahme des Äthers bestimmte Gefäß hängt. (Die Manipulation mit Äther darf wegen der Explosionsgefahr natürlich niemals in der Nähe einer Flamme vorgenommen werden.) Da der Ätherdampf infolge seines größeren spezifischen Gewichtes nach unten sinkt, muß das Äthergefäß stets im oberen Teil des Kastens angebracht sein. Das Loch im Kastendeckel ist mit einem Stöpsel verschließbar, in die Ätherschale wird ein Stück Watte oder Tuch gelegt, welche die Verdunstung des Äthers beschleunigen sollen. Nachdem alle Öffnungen des Kastens gut verschlossen, eventuell mit Gips verschmiert sind, wird durch das obere Loch mittelst eines Trichters der Äther eingegossen und das Loch dann verstöpselt. Die Einwirkung des Äthers soll möglichst nur auf die oberirdischen Teile statt-

finden, deshalb werden die dicht nebeneinander gestellten Töpfe ganz oder mindestens bis zur halben Höhe mit trockenem Sande bedeckt; abgesehen davon, daß der Sand die Wurzeln schützt, verstärkt er noch die Dichtigkeit des Kastens und absorbiert den Ätherüberschuß; er muß aber ganz trocken sein, weil sonst zuviel Äther eingesaugt wird. Beim Ätherisieren von Pflanzen aus Freiland werden die Wurzeln mit Erdballen ganz mit Sand zugedeckt; die Erdballen müssen wohl feucht, aber nicht zu naß sein. Die Zweige können, wenn sie für den Kasten zu hoch sind, auch gebeugt, doch dürfen die Knospen nicht angestoßen werden. Die Äste der Topfpflanze können auch zusammengebunden sein, um die Knospen beim späteren Herausnehmen aus dem Kasten zu schützen. Die Erde der Töpfe darf nicht zu kalt sein, die Töpfe müssen also vor dem Ätherisieren einen Tag in einem warmen Raum gestanden haben. Der Einfluß des Ätherdampfes ist um so gewaltsamer, je höher die Temperatur gehalten wird. Eine Ätherdosis, welche in 24 Stunden bei 0° C fast keine Wirkung ausübt, kann in derselben Zeit bei 30° C die Pflanze ernstlich schädigen, die Temperaturintervalle beim Ätherisieren liegen zwischen 14—21° C, am

Fig. 44.



Sandverschluß des Ätherisierungskastens nach *Aggard*.

besten wirkt eine Mitteltemperatur von 17—19° C, bei 25—30° C wirkt eine kleinere Äthermenge vorteilhaft. Die Dauer der Ätherisierung und die Menge des Narkotikums hängt von der Pflanzenart oder Sorte, von der Phase der Ruheperiode, in welcher das Treiben vorgenommen wird und von der Temperatur ab. Gegen Ende der Ruheperioden zu sind die Pflanzen auch gegen kleine Ätherdosen viel empfindlicher als vorher. Die Ätherdosis [1]) wird am besten nach dem inneren Raum des Kastens berechnet; wenn Sand benützt wird, muß man die halbe Höhe der Sand- und Erdschicht (respektive der Sand- und Topfschicht) in Abzug bringen. Wenn also diese Schichte z. B. 14 *cm* hoch ist, werden von der inneren Höhe des Kastens 7 *cm* abgezogen, bevor man den Raum berechnet. Die Dosen variieren dann zwischen 30—45 *g* flüssigen Äthers für einen Hektoliter Luftraum; die Anzahl der Gramme mit 1·4 multipliziert ergibt die Anzahl der zu verwendenden Kubikzentimeter. Stehen die zu ätherisieren-

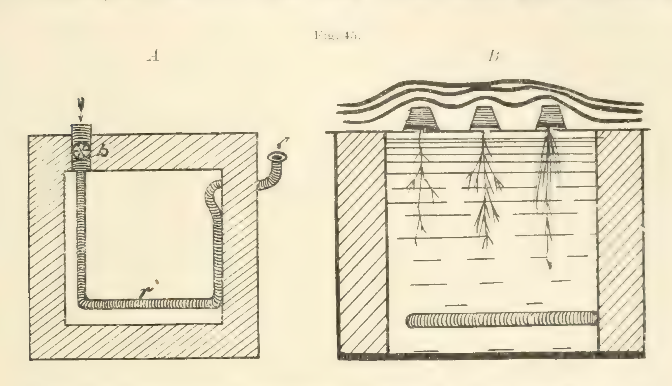
[1]) *A. Burgerstein,* Über die Wirkung anästhesierender Substanzen auf einige Lebenserscheinungen der Pflanzen. Verhandl. d. Zool.-Bot. Gesellsch. Wien. Bd. 56 (1906); so auch das Referat dieses Forschers „Fortschritt in der Technik des Treibens der Pflanzen“ im Progressus rei botauicae. Bd. 4 (1911).

den Zweige in Wasser, so ist die große Absorptionsfähigkeit des Wassers gegenüber dem Äther zu berücksichtigen. Das Wasser enthält pro Liter etwa 22mal soviel Äther gelöst, als in der Luft pro Liter verdunstet ist. Will man also z. B. ein 10 *l* fassendes Zylinderglas als Ätherisierungsgefäß benützen, so verwendet man 4 *g* Äther, also 0·4 *g* pro Liter Luft für **trocken** zu ätherisierende Zweige. Soll aber Wasser dazu kommen, so muß die Menge Wassers abgemessen und berücksichtigt werden, daß dem Wasser die 22fache Äthermenge zuzusetzen ist, damit das Äthergleichgewicht Luft-Wasser hergestellt sei. Dem Wasser (es sei ein Liter verwendet) wird also vorher 22mal 0·4 = 8·8 *g* Äther zugesetzt, das Wasser mit dem Äther gut durchgeschüttelt und dann noch überdies für die übrigen 9 *l* Luftraum des Gefäßes 9mal 0·4 = 3·6 *g* flüssigen Äthers genommen, die auf ein Schwämmchen aufgetropft, im Luftraum aufgehängt werden. Bei Zimmertemperatur bedarf im gut geschlossenen Kasten pro 100 *l* Luftraum Syringa im allgemeinen 35—40 *g*, Azalea mollis desgleichen, Viburnum Opulus 38—42 *g*, Tulpen (diese dürfen erst nach Beendigung der Wurzelentwicklung ätherisiert werden) 20—25 *g* Äther. Immergrüne Sträucher verlieren beim Ätherisieren ihre Blätter. Nach dem Herausnehmen aus dem Ätherkasten müssen die Pflanzen gut begossen und bespritzt und sofort in einem warmen Raum zum Treiben gebracht werden; ein zu langer Intervall zwischen Ätherisieren und Treiben kann bewirken, daß der durch den Äther bedingte Reizprozeß wieder abklingt. Indessen kann gute Ätherisierung mitunter eine Nachwirkung von einem Monat haben, indem in der Nachruhe narkotisierte Sträucher einen Monat treibfähig bleiben. In der Mittelruhe ist das Treiben selbst bei Anwendung der stärksten Ätherdosen resultatlos. Um die Verwendung von Wasser zu vermeiden, die Zweige aber doch feucht zu erhalten, kann man nach *Burgerstein* die frisch abgeschnittenen Zweige in kleine Bündel binden, das Schnittflächenende des Bündels mit feuchtem Moos umhüllen, dieses in Wachsleinwand einschlagen, dann verbinden und so ins Ätherisiergefäß stellen. Durchschnittlich läßt man den Ätherdampf 48 Stunden einwirken, im Anfang der Nachruhe und in der Vorruhe läßt man 72 Stunden, am Ende der Ruheperiode 24—30 Stunden einwirken; bisweilen kann man zweimalige je 48stündige Ätherisierung mit 48stündiger Unterbrechung anwenden; doch wirkt dieses Verfahren nur bei manchen, wie Platanus orientalis und Staphylea innata (nach *Howard*), günstig, bei anderen, wie Acer campestre, Tilia grandifolia u. a., ungünstig. Ein 100—140 Stunden dauernder Aufenthalt in der Ätheratmosphäre schädigt die meisten Pflanzen empfindlich, ein 5—6tägiger ausnahmslos. Gewöhnlich fällt bei ätherisierenden Pflanzen die Farbe der Blüten schwächer aus. Die Ätherwirkung ist eine lokale, so daß man einzelne Zweige der Pflanze, die man vom Ätherisiertwerden ausschloß, am Frühtreiben verhindern kann, die Knospenentwicklung der Pflanze wird dann höchst ungleich ausfallen. Beim Treiben von Zwiebeln erzielte *Aymard* sehr gute Erfolge mit einem Gemisch von 20 *g* Äther und 5 *g* Chloroform pro 100 *l* Luft, wie überhaupt Chloroform

dem Äther analog, nur viel stärker wirkt, so daß 6–9 *g* Chloroform für eine 48stündige Chloroformierung in Betracht kommen, d. i. 4—6 *cm*³. Die Zwiebeln werden in Töpfe gesetzt und in frostfreiem Grunde belassen bis sie angewurzelt sind und Triebe von 15–20 *cm* Länge gebildet haben und dann erst in den Ätherisierungsraum überführt.

Ein weiteres Treibverfahren besteht in der Verwendung des Warmbades, welches in russischen und deutschen Gärtnereien schon längere Zeit mit Erfolg verwendet wird[1]; die wissenschaftliche Analyse des Verfahrens verdanken wir *H. Molisch* (Fig. 45). Frisch abgeschnittene Zweige der Haselnuß und Forsythia suspensa wurden in Wasser von 30° C untergetaucht und hier 9–12 Stunden belassen. Nach Ablauf dieser Zeit werden sie aus dem Bade herausgenommen, mit ihrer Basis in mit Wasser gefüllte Gläser ge-

Fig. 45.



Bassin des Warmwasserbades nach *Molisch*. *A* Daraufsicht des Bassins; *r* = Heizrohr, *b* = Wasserhahn; *B* = senkrechter Durchschnitt des mit Wasser gefüllten Bassins. Die Blumentöpfe sind auf Latten gestellt und mit Strohmatten bedeckt, die Pflanzen tauchen nur mit den oberirdischen Teilen in Wasser, Erde und Wurzeln ragen in den Luftraum.

stellt und sodann im Warmhaus am Lichte bei einer Temperatur von 15—16° C weiter kultiviert. Nach 8 Tagen zeigen sich die Kätzchen der gebadeten Zweige von 2·5 *cm* auf 5·5—7 *cm* verlängert und in voller Blüte, während die nicht gebadeten Kontrollexemplare unverändert sind; auch die Forsythiazweige stehen nach 11 Tagen in voller Blüte, während sich die ungebadeten erst 14 Tage später öffnen. Dieses Verfahren gelingt bei den meisten Holzgewächsen, doch verhalten sich nicht alle gleich, manche werden durch das Warmbad schnell und ausgiebig, andere mäßig und noch andere, wie Linde und Rotbuche, gar nicht oder erst gegen Ende der Ruheperiode beeinflußt. Der Erfolg hängt aber auch von der Dauer und Temperatur des Bades und der Tiefe der Ruhe ab; am besten wirkt ein 9—12stündiges Bad, im Herbst und zu Beginn des Winters muß man

[1]) *H. Molisch*, Das Warmbad als Mittel zum Treiben der Pflanzen. Jena 1909.

länger baden als im Winter oder gar gegen Ausklingen der Ruhe, so genügen im Winter bei Corylus schon 6 oder nur 3 Stunden und endlich kann das Bad sogar hemmend wirken. Dasselbe gilt für die Temperatur des Bades, die noch wirksame Minimaltemperatur ist 25° C, die Maximalgrenze 40° C. Auch hier ist der Einfluß ein ganz lokaler. Zur Durchführung des Warmbades benutzt man am besten zementierte durch Dampfröhren heizbare Behälter, in welche, nachdem sie auf die gewünschte Temperatur gebracht sind, die zu treibenden Topfpflanzen, nachdem sie genügend begossen wurden, so hineingehängt werden, daß die Krone ganz unter Wasser taucht und der Blumentopf mit den Wurzelballen in die Luft ragt. Zur Konstanterhaltung der Temperatur wird der Behälter mit schlechten Wärmeleitern umgeben. Die Wurzeln dürfen nicht mituntergetaucht werden, weil sie in der Regel viel empfindlicher gegen höhere Temperaturen sind als die resistenten oberirdischen Teile. Nach dem Bade kann man die Pflanzen sofort ins Warmhaus zum Treiben aufstellen, aber auch hier pflegt die Reizwirkung des Bades mehrere Wochen latent erhalten zu bleiben. Von großer Bedeutung ist die Vorkultur: so kann die Dauer des Bades bei Syringa um so kürzer, seine Temperatur um so niedriger sein, je länger die Pflanzen vorher in der Kälte verweilt hatten. In seinem Buche[1]) gibt *Molisch* die Resultate von Treibversuchen. Einen ähnlichen Erfolg gestattet auch die Verwendung von Wasserdämpfen zu erzielen, dagegen läßt sich das Warmbad in den meisten Fällen durch ein entsprechendes Luftbad nicht ersetzen, es ist also nicht die Wärme allein, sondern der Komplex von Umständen beim Warmbad: Erschwerung der Atmung unter Wasser, vielstündige Berührung mit dem warmen Wasser, Aufnahme von Wasser und dadurch hervorgerufene Quellung von Zellwänden und gewissen Zellinhaltsstoffen im Einvernehmen mit der höheren Temperatur, welche den Treiberfolg bewirken.

Ein weiteres Mittel, die Pflanzen zu treiben, ist, sie vorher niederer Temperatur auszusetzen. Man beläßt die betreffenden Pflanzen durch eine Woche in einem Raume, dessen Temperatur zwischen 3—5° C schwankt. Einige Stunden vor dem Herausnehmen wird die Temperatur, um das Auftauen zu begünstigen, gesteigert. Solche gekühlte Pflanzen lassen sich bei niedrigerer Temperatur und besser treiben als die nicht behandelten. Auch Kombinationen von Frost und Ätherisieren wurden mit Erfolg versucht. Dagegen hat eine dreiwöchentliche Frostwirkung keinen günstigeren Effekt als eine einwöchentliche. Außer durch Frost kann man die Ruheperiode auch durch langsames Austrocknen in einem warmen trockenen Raume abkürzen und die so behandelten Pflanzen oder ruhenden Organe zum schnelleren Austreiben veranlassen.

Molisch studierte den Einfluß des Radiums auf das Frühtreiben von Pflanzen wie Winterknospen von Syringa, Aesculus Hippocastanum u. a. Es wurden dreierlei Radiumpräparate verwendet, ein solches enthielt

[1]) l. c.

46·4 *mg* reines Radiumchlorid, ein anderes 29·5 *mg*. Diese beiden waren in Glasröhrchen eingeschlossen, so daß nur die β- und γ-Strahlen zur Einwirkung gelangten, während das dritte Präparat in einem Lackscheibchen bestand, in dem das Radiumpräparat gleichmäßig ohne Glasbedeckung verteilt lag, so daß hier die α-Strahlen zur Wirkung kamen, welche einen Sättigungsstrom von 123·5 elektrostatischen Einheiten lieferten. Die Knospen der zusammengebundenen Zweige lagen in einer Ebene nebeneinander und wurden dem Röhrchen direkt so aufgelegt, daß das Röhrchen in die Rinne zu liegen kam, welche durch die parallel stehenden Knospenpaare gebildet war. Nach der ca. 24 Stunden dauernden Bestrahlung wurden die Zweige direkt ins Warmhaus zum Austreiben im Lichte gebracht. Der Einfluß der Bestrahlung macht sich im Vorherbst nicht geltend, wohl aber zu einer Zeit, wo die Ruhe nicht mehr allzu fest ist; die Bestrahlung darf nicht zu kurz, aber auch nicht zu lang (nicht über 48 Stunden) dauern. Auch die Emanation hebt in einem gewissen Stadium der Ruhe (Dezember) die Wachstumshemmung auf und veranlaßt ein frühzeitiges Austreiben, doch hört ihr Einfluß auf, sowie die Ruheperiode ausklingt und kann in den entgegengesetzten umschlagen, das Wachstum also hemmen.

Diese Förderung des Treibens durch Radiumpräparate und durch Emanation auf treibende Pflanzen ist um so merkwürdiger, als ebenso starke Präparate auf Keimpflanzen gewöhnlich ganz anders wirken. Wiewohl *Falta* und *Schwarz* einen intensiv fördernden Einfluß auf das Wachstum von Haferkeimlingen beobachtet hatten, die täglich erneuerter Emanation von 31.000—270.000 Macheeinheiten ausgesetzt waren, konnte *Molisch* im Gegensatz zu diesen Autoren bei keiner Konzentration einen günstigen Einfluß auf Wachstum und Entwicklung weder bei Hafer noch bei anderen Pflanzen beobachten, vielmehr war bei allen Pflanzen eine Schädigung wahrzunehmen, die sich entweder unmittelbar nach der Bestrahlung oder kurze Zeit darnach durch gehemmtes Wachstum oder durch Absterben äußerte. Durch Emanation wird ferner das Abwerfen des Laubes in hohem Grade gefördert, selbst im Frühling, also zu einer Zeit, wo normalerweise vom Laubfall keine Rede ist; die Emanation wirkt hier wie Lichtabschluß oder Unterdrückung der Transpiration als Reiz auf die Anlage und die Ausbildung der Trennungsschichte, veranlaßt also ganz lokal Gewebe zum Wachstum.[1])

Von *F. Weber* stammt die Verletzungsmethode: Bei dieser ist die Tatsache, daß es sich beim Treiben um lokalisierte Wirkung handelt, bis ins Extrem verfolgt, denn da es nicht der Pflanzenorganismus als Ganzes ist, welcher bei der Treiberei Veränderungen erfährt, sondern nur die jeweils am Pflanzenkörper gereizten Partien, ging *F. Weber* von dem Gedanken aus, daß es genügen müßte, auch die einzelnen, in der Winter-

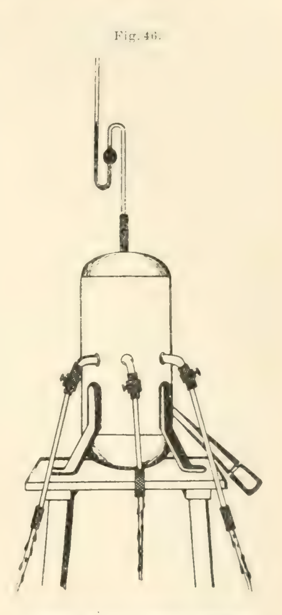
[1]) ***H. Molisch,*** Über den Einfluß der Radiumemanation auf die höhere Pflanze. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien. Bd. **121** (1912); Über das Treiben von Pflanzen mittelst Radium. Ebenda.

ruhe verharrenden Knospen für sich allein zu reizen, um sie zur Entwicklung anzuregen.

An der Basis der zu behandelnden Knospe, dort, wo sich die Narbe des abgefallenen Blattes befindet, in dessen Achsel die Knospe zur Anlage kommt, wird in dieselbe mit der Nadel der zu Injektionen in der Medizin gebräuchlichen *Pravaz*schen Spritze ein Stich versetzt und 1·5 cm^3 Wasser, welche sich in der Spritze befinden, der Wunde injiziert. Ist die Knospe ziemlich groß, dann kann die Nadel horizontal durch die Mitte der Basis gestochen werden, ist sie aber sehr schmal, so würde die Spitze der Nadel an der anderen Seite der Knospe wieder nach außen dringen und das Wasser könnte nicht in die Knospe gelangen; in diesem Falle ist es zweckmäßig, die Nadel ein wenig schräg nach aufwärts zu richten; da die feine Nadelspitze sehr leicht durch Gewebeteile verstopft wird, empfiehlt es sich, vorher mit einer feinen Nadel den Einstich auszuführen und in diesen Stichkanal erst die Nadel der Spritze einzubringen. In allen Fällen macht sich durch den Turgor der Knospenzelle ein mehr oder weniger starker Widerstand gegen das Einpressen der Flüssigkeit fühlbar, der z. B. bei Acer platanoides oft fast unüberwindlich, bei Syringa vulgaris und Tilia platyphyllos relativ gering ist. Beim raschen Einpressen spritzt das Wasser an der Spitze der Knospe, dort, wo die Deckschuppen zusammenneigen, in feinem Strahle kräftig hervor und man darf sich dadurch, daß die eingepreßte Flüssigkeit ein leichtes Auseinanderweichen der Deckblätter bedingt, nicht täuschen lassen und annehmen, daß unmittelbar nach der Injektion sich bereits ein Entwicklungserfolg geltend macht. Es wurde gewöhnliches Leitungswasser verwendet und festgestellt, daß ein Teil der eingepreßten Flüssigkeit tatsächlich von der Knospe aufgenommen wurde mit dem Erfolg, daß so behandelte Knospen von Syringa vulg. und Tilia platyphyllos in der Phase der Nachruhe zum Frühtreiben gebracht werden konnten und den unbehandelten Knospen um durchschnittlich drei Wochen in der Entwicklung vorauseilten. Für die Knospen von Tilia wurde festgestellt, daß die Verletzung durch den Stich allein ohne nachfolgendes Einpressen von Wasser den Frühtreiberfolg mit sich bringt, daß also die Verletzung an sich die Mobilisierung der Reserven bewirkt und dadurch in eine Parallele mit der Entblätterung zu stellen ist. Dagegen bleibt die bloße Verletzung durch Stich ohne Einpressen von Wasser bei Acer platanoides unwirksam, es dürfte also neben der Verletzung auch dem eingepreßten Wasser eine gewisse Rolle zukommen und es dürfte sich hier ebenso wie beim Warmbad eben nicht um einen einzigen verursachenden Faktor, sondern um einen ganzen Komplex von Faktoren handeln. Nach *Bos* wirkt auch der galvanische Strom auf die Abkürzung der Ruheperiode hin. *F. Jesenko* verwendet als Mittel zum Frühtreiben die Injektion verschiedener Flüssigkeiten wie verdünnten Alkohol, Äther, Säuren etc. in die Knospen. Die Zweige werden in die betreffenden Lösungen entweder eingelegt oder mit denselben injiziert. Die Injektion geschieht an der Schnittfläche mit Hilfe eines zur Einpressung von Flüssigkeiten in abgeschnittene Sprosse

eigens von *Jesenko* [1]) konstruierten Luftkessels (Fig. 46). Mit der Handluftpumpe wurde bei geschlossenen Hähnen der Druck im Kessel auf eine Atmosphäre gebracht, die mit dem Kessel in Verbindung stehenden Glasröhren wurden mit der Lösung von Alkohol oder Äther, bzw. Wasser gefüllt, an ihr freies Ende mittelst eines kurzen Vakuumschlauches der zu injizierende Zweig angesetzt und mit Drahtklemmen befestigt. Luftblasen, die sich zwischen Zweigende und Flüssigkeit einschieben, werden durch Klopfen an dem Glasrohr herausgetrieben. Nun öffnet man die Hähne, worauf die komprimierte Luft die Lösungen unter konstantem Druck von einer Atmosphäre in die Zweige hineintreibt. Durch Abbrechen der Terminalknospe wurde ein rasches Durchdringen der Zweige mit den Lösungen (Alkohol wurde in den Konzentrationen 20%, 10%, 5%, 1%, 0·1%, Äther in den Konzentrationen 10%, 5%, 1%, 0·1%, 0·001% verwendet) erreicht. Nach der Injektion wurden die Zweige mit dem unteren Ende in Wassergläser gestellt und in ein lichtes Warmhaus gebracht. Zur Zeit der Ruhe, wenn die Entwicklungsprozesse in den Knospen erst eingeleitet werden, ist die Wirkung der Lösungen eine günstige und beschleunigt die Knospenentfaltungen, während dadurch die Knospenentwicklung verzögert oder ganz unterbunden wird, wenn die Knospen bereits aus der Ruhe getreten sind. Bessere Wirkung als die Injektion hat das Baden der betreffenden 20—30 *cm* langen Zweige, die zu 6—10 Stück zu einem Bündel zusammengebunden werden, in den betreffenden Lösungen, schon deshalb, weil so gleichzeitig eine größere Anzahl Knospen denselben Bedingungen ausgesetzt werden kann. Salzsäure und Schwefelsäure wurden dabei in Verdünnungen von 0·5%—5% verwendet. Die Zweigbündel wurden mit dem apikalen Ende nach abwärts in die Lösungen getaucht (während die Temperatur des Bades konstant auf 12—14° C gehalten wurde), so daß ein kurzes Stück des basalen Endes und die Schnittfläche

Fig. 46.



Luftkessel zur Injektion verschiedener Flüssigkeiten in die Knospen. Nach *Jesenko*.

[1]) *F. Weber*, Über die Abkürzung der Ruheperiode der Holzgewächse durch Verletzung der Knospen etc. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien. Bd. **120** (1911). — *F. Jesenko*, Einige neue Verfahren, die Ruheperiode von Holzgewächsen abzukürzen. Ber. d. Deutschen bot. Ges. Bd. **29**. S. 273 (1911); Bd. **30**. S. 81 (1912).

aus dem Bade hervorragten: die Lösung konnte demnach nicht im Holzkörper aufsteigen, sondern nur von außen her in die Knospen eindringen. Die Dauer des Bades variierte zwischen 3 und 12 Stunden. Nach dem Bade wurden die Zweigbündel mit der Basis in Wasser gestellt und ins Warmhaus gebracht. Es zeigte sich auch hier wieder eine günstige Wirkung anorganischer und organischer Säuren (Weinsäure) während der tiefen Ruhe in bezug auf Frühentwicklung, während am Ausgange der Ruheperiode nur ganz verdünnte Lösungen die Entwicklung beschleunigen, stärkere aber schaden. Eine höher konzentrierte Alkohol- oder Säurelösung, kürzere Zeit angewendet, wirkt bis zu einem gewissen Grade ähnlich wie eine schwache bei längerer Dauer der Einwirkung.

Gesamtanalyse von Pflanzenmaterial.

Von **Viktor Grafe**, Wien.

Daß alle im Organismus sich abspielenden Vorgänge miteinander in Zusammenhang stehen und voneinander abhängen, ist eine noch immer nicht genug gewürdigte Tatsache. Das Gesetz der Korrelation beherrscht auch den vielzelligen Pflanzenorganismus in weitestgehendem Maße, so daß alle sich im Stoffwechsel vollziehenden Prozesse, entstehenden Stoffe in innigster Wechselbeziehung stehen. Seit *Liebigs* „Gesetz des Minimum" wissen wir, daß das Erntegewicht der Pflanze abhängig ist von dem in kleinster Menge vorhandenen Mineralstoff, daß also, wenn einer von den notwendigen Aschenstoffen im Substrat in zu geringer Menge vorhanden ist, ein Überschuß anderer diesen Mangel nicht aufwiegt, sondern auch der Überschuß der anderen nur im Verhältnis des in kleinster Menge gegebenen ausgewertet werden kann. Aber das Gesetz des Minimums bezieht sich nicht nur auf die Mineralstoffe, sondern es besteht ebenso eine Korrelation zwischen diesen und den anderen Nährstoffquellen und wieder eine Korrelation dieser untereinander. Ein Minus oder ein Überschuß an Kohlensäure, an Licht, an Wärme, an Feuchtigkeit wirkt wieder bestimmend auf die Mineralstoffaufnahme ein und jede Veränderung irgend eines dieser Faktoren wird wieder den Einfluß aller anderen bestimmenden Faktoren auf den Pflanzenorganismus verändern, was sich in einem veränderten Kurs der Stoffwechselprozesse wird äußern müssen. Vielfach wird noch heute die Praxis geübt, das Resultat eines Stoffwechselversuches einfach an der Veränderung der Form und an den Erfolgen des Wachstums zu messen; daß dies nur ein sehr abgeleitetes Resultat der gegebenen Veränderung anzeigen wird, liegt auf der Hand. Aber selbst die chemische Analyse darf nicht einseitig durchgeführt werden: angenommen wir wollten die Erfolge des Kalkmangels in der Nährlösung studieren, so darf man sich nicht nur damit begnügen, das Zurückbleiben im Wachstum der einzelnen Pflanzenorgane zu messen und auch nicht, die Aufnahme und Ausscheidung der anderen Komponenten der Nährlösung zu studieren, sondern man wird stets auf eine Gesamtanalyse des Versuchsmaterials hinarbeiten müssen. Speziell bezüglich des Kalkmangels wissen wir heute, daß durch ihn Leitung und höhere Kondensation der Kohlehydrate beeinträchtigt

wird, daß eine vollkommene Kondensation des Formaldehyd als des Zwischenproduktes der Kohlensäureassimilation unterbleibt, dieser sich somit in Substanz anhäuft und giftig wirkt[1], aber auch eine weitere Verfolgung der entstehenden oder nicht entstehenden Substanzen müßte vielfach zu interessanten Aufschlüssen führen. Wir wissen, daß gasförmiger Formaldehyd, der grünen Pflanze vom Luftvolumen aus dargeboten, als Nahrstoff aufgenommen wird und das Wachstum der Pflanze beschleunigt.[2] In Analogie mit anderen Versuchen sollte man nun schließen, daß hier eine besonders große Produktion von Stärke stattfindet. Die Untersuchung hat gezeigt, daß im Gegenteil die Stärkebildung fast ganz unterbleibt, daß dafür aber ein Übermaß an Zucker bei Phaseolus vulgaris gebildet wird. Ebenso wie gewisse unserer Frühlingspflanzen keine Stärke ausbilden, gewissermaßen also das bei der Assimilation entstehende Kohlehydrat nicht magazinieren, sondern direkt den Verbrauchsstätten zuführen, worauf ihr lebhafteres Wachstum zurückzuführen ist, so wird auch Phaseolus vulg. und darauf ist offenbar das schnellere Wachstum unter den Versuchsbedingungen zurückzuführen — durch Formaldehyddarbietung zur „Zuckerpflanze". Es hat sich ferner gezeigt, daß durch Formaldehyd die synthetisierenden Enzyme in ihrer Arbeit gehemmt, die abbauenden aber gefördert werden. In einer anderen Untersuchung wurde im Laufe der Gesamtanalyse das Verhalten der Proteine, der Aminosäuren, der Fettkomponenten, der Enzyme, der Kohlehydrate etc. untersucht, wenn die Pflanze in durch Azetylen verunreinigter Luft gezogen wurde[3]; wieder in anderen Untersuchungen konnten gegenseitige physiologische Beziehungen von Eiweiß, Inulin, Fett und Mineralstoffen beim Austreiben festgestellt werden[4], es zeigte sich ferner, als die Untersuchung der Assimilate nicht nur auf Stärke beschränkt, sondern auch auf andere Substanzen ausgedehnt wurde, daß die Annahme, welche bis auf den heutigen Tag gilt, die im Lichte gebildete Stärke werde in der Nacht aus dem Blatte abgeleitet, nicht uneingeschränkt richtig ist. Die Untersuchung wurde früher immer nur mit der Jodprobe durchgeführt, und da ergab sich in der Tat, daß die Stärke am Morgen größtenteils verschwunden war. Prüft man aber den Zuckergehalt des Blattes, so zeigt sich, daß er ungleich größer ist als bei Tage, in der

[1] V. *Grafe* und *L. v. Portheim*, Untersuchungen über die Rolle des Kalkes in der Pflanze. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien. Bd. **115** (1906).

[2] V. *Grafe* und *L. v. Portheim*, Orientierende Untersuchungen über die Einwirkung von gasförmigem Formaldehyd auf die grüne Pflanze. Öst. bot. Zeitschr. 1909. V. *Grafe* und *E. Vieser*, Untersuchungen über das Verhalten grüner Pflanzen zu gasförmigem Formaldehyd. Ber. d. d. bot. Ges. Bd. **27**. S. 431 (1909). — V. *Grafe*, ebendas. Bd. **29**. S. 19 (1911). — Derselbe, Die biochemische Seite der Kohlensäure-Assimilation durch die grüne Pflanze. Biochem. Zeitschr. Bd. **32**. S. 114 (1911).

[3] V. *Grafe* und *O. Richter*, Über den Einfluß der Narkotika auf die chemische Zusammensetzung von Pflanzen. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien. Bd. **120** (1911).

[4] V. *Grafe* und V. *Vouk*, Untersuchungen über den Inulinstoffwechsel bei Cichorium Intybus (Zichorie). Biochem. Zeitschr. Bd. **43**. S. 424; Bd. **47**. S. 320 (1912).

Nacht hat also im wesentlichen nur eine Hydrolyse der Stärke in reduzierenden Zucker stattgefunden. Die Ableitung durch den Blattstiel geht aber Tag und Nacht vor sich, ja sogar am Lichte in höherem Maße (*Tröndle* hat gezeigt, daß die Permeabilität der Plasmahaut durch das Licht beeinflußt wird), nur daß eben bei Nacht mangels Licht natürlich keine gleichzeitige Erzeugung von Stärke stattfindet.[1])

Eine Gesamtanalyse oder wenigstens eine auf breiterer Basis durchgeführte Analyse des Versuchsmaterials dürfte in den meisten Fällen zuverlässigere Ergebnisse liefern und von Einseitigkeit freihalten, die im anderen Falle kaum zu vermeiden ist. Im folgenden sollen die allgemeinen Grundsätze dargelegt werden, nach welchen das Pflanzenmaterial behandelt wird, um eine Übersicht über die enthaltenen Bestandteile zu bieten, während bezüglich der näheren und besonders der quantitativen Ermittlung der einzelnen Stoffgruppen auf die einschlägigen Abschnitte in den vorausgegangenen Bänden dieses Werkes verwiesen sei.

Eine Portion des Versuchsmateriales wird zunächst zur Trockengewichtsbestimmung benützt, um für die spätere Berechnung eine Basis zu haben. Die Entnahme der Pflanze gestaltet sich leicht, wenn sie in Wasserkultur gezogen worden war, schwieriger, wenn es sich um in Erde gewachsene Pflanzen handelt. Am besten nimmt man dann die Pflanze samt der Erde, in der sie wurzelt, heraus und spült die Erde durch sanftes Bespülen an der Wasserleitung ab; man vermeidet so den Übelstand, daß die zarteren Wurzelpartien weggerissen werden, was beim Herausziehen aus der Erde unfehlbar geschieht. Will man einzelne Pflanzenteile getrennt untersuchen, so schneidet man dieselben mit einer scharfen Schere, nicht mit dem Messer ab. Nicht leicht ist es, Wurzeln mit zahlreichen Wurzelhaaren, wenn man die Pflanzen auf Filtrierpapier hat ankeimen lassen, vom Substrate, mit dem sie förmlich verfilzt sind, loszulösen. In diesem Falle wählt man entweder ein anderes Substrat, wie Kieselsäure-Quarzböden, oder man nimmt das Filtrierpapier samt der Pflanzendecke und trocknet im Trockenschrank bei üblicher Temperatur: Das getrocknete Papier läßt sich dann in der Regel leicht abziehen; kommt es darauf an, das ganze Pflanzenmaterial zu verwenden, so kann man Fehler durch Verwendung reinen, aschenfreien Filtrierpapiers und Abwägen des verwendeten Stückes vermeiden. Sehr gute Dienste leistet das Einwerfen des Materials in starken Alkohol oder ein Gemisch von Alkohol-Äther. Dadurch genießt man den Vorteil, Enzymprozesse, welche sich sonst bei gelinder Erwärmung leicht noch eine Zeitlang vollziehen, sofort unterbunden zu haben, und auch einer Veränderung von leicht zersetzlicher Pflanzensubstanz, die häufig bei noch so mäßiger Trocknung eintritt, vorzubeugen. Man erwärmt am besten vorher die Flüssigkeit auf 40—50°. Die herausgenommenen Pflanzenteile können entweder dann im Trockenschrank bei einer 80° C nicht überschreitenden Temperatur zu Ende getrocknet werden oder sie

---

[1]) V. *Grafe* und V. *Vouk*, Untersuchungen über den Inulinstoffwechsel bei Cichorium Intybus (Zichorie). Biochem. Zeitschr., Bd. 56, S. 249.

sind, wenn man die Übertragung in Alkohol-Äther von einem Gefäß ins andere mehrfach wiederholt hat, häufig an der Luft respektive im Exsikkator oder bei geringer Erwärmung im Vakuumtrockenschrank zur völligen Trockene zu bringen. Trocknet man im gewöhnlichen, etwa mit Wasser oder Kochsalzlösung zwischen Doppelwänden) geheizten Trockenschrank, so darf die Temperatur niemals 110° C übersteigen und die Substanz in der Glas- oder Porzellanschale niemals der Heizplatte unmittelbar aufliegen, sondern stets im Luftbade erhitzt werden. Zweckmäßig ist es, das Material vor dem Trocknen nicht zu zerkleinern und die Substanz in dünner Schichte auf eng- oder weitmaschiges Nickeldrahtnetz zum Trocknen auszulegen, weil bei Glas- oder Porzellangefäßen sehr leicht ein Anbacken der Substanz an die Gefäßwände stattfindet und ein vollkommenes Ablösen vielfach unmöglich wird. Bei sehr kohlehydratreichen oder bei fetthaltigen Pflanzenteilen ist aber auch eine Erwärmung auf über 100° C tunlichst zu vermeiden; Kohlehydrate karamelisieren bei dieser Temperatur, was sich schon durch den Geruch kundgibt, ungesättigte Fettsäuren werden oxydiert, wenn man nicht im Strome eines indifferenten Gases trocknet. Man muß also hier mit der Temperatur stark zurückhalten oder bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur im Vakuumexsikkator trocknen, wobei aber wieder die Gefahr fortlaufender Enzymwirkung gegeben ist. **Hier wird sich die „nasse" Trocknung empfehlen.**

Auf alle Fälle wird man die Enzymwirkung auszuschließen trachten, wo es sich um Gewinnung von wässerigen Extrakten bei niedriger Temperatur handelt, man darf aber niemals vergessen, daß durch das Einwerfen in Alkohol-Äther Substanzen in Lösung gehen, die man weder bei der Beurteilung des Trockengewichtes noch bei jener der wässerigen Extrakte vernachlässigen darf. Man muß sich überhaupt vor Augen halten, daß eine stundenlange Extraktion gewöhnlich ganz unnötig ist, besonders wenn man es sich zur Regel macht, das Pflanzenmaterial nach dem Trocknen weitgehend zu zerkleinern, also fein zu zerhacken oder staubfein zu mahlen. Für die nachfolgende Extraktion mit Alkohol oder Äther empfiehlt sich vielfach das Trocknen durch Vermischen der zerkleinerten Substanz mit gebranntem, gepulvertem Gips oder mit entwässertem Natriumsulfat, welche das Materialwasser abbinden. Bei der Behandlung sehr leicht zersetzlicher Substanzen wie des Anthocyans aus Blütenblättern habe ich mit dieser Methode befriedigende Erfolge zu verzeichnen gehabt. Die beim Trocknen fast immer, selbst bei geringfügiger Erwärmung eintretende Braun- oder Schwarzfärbung der Pflanzenteile deutet durchaus nicht notwendig auf bedeutende konstitutive Veränderungen hin, sondern tritt infolge der Aktivierung von Atmungspigmenten meist auch beim Liegen an der Luft bei jeder Temperatur ein. Da häufig die Extrakte aus solchen braungefärbten Pflanzenteilen dunkel gefärbt sind, diese dunklen Farben aber meist bei den nachfolgenden Bestimmungen, besonders der Kohlehydrate, auf maßanalytischem Wege störend wirken, vielfach auch durch Fällen mit Bleiazetat oder dergleichen nicht zu entfernen sind, das Durch-

filtrieren durch ein Entfärbungsmittel, wie Spodium, Kieselgur oder dergleichen unkontrollierbare Verluste mit sich bringt, ist es gut, in die Säfte bis zur Entfärbung oder Hellfärbung einen langsamen Strom von Schwefeldioxyd durchzuleiten. Bei der Herstellung von Extrakten aus Pflanzenteilen, die leicht hydrolysierbare Kohlehydrate oder dergleichen enthalten, muß immer auf die in Pflanzensäften enthaltenen Säuren Rücksicht genommen werden, deren Wirksamkeit aber schon durch Hinzufügen einer Messerspitze voll gepulverten Kalziumkarbonats zur extrahierenden Flüssigkeit paralysiert werden kann. Abgetötete Pflanzen werden zweckmäßig sofort weiterverarbeitet; ist es aber notwendig, sie in frischem Zustande, etwa über Nacht, stehen zu lassen, so schützt man sich vor Invasion von Pilzen und Bakterien, indem man sie unter eine gut schließende Glocke stellt und ein Schälchen mit Toluol daneben stellt; Chloroform oder Äther ist weniger zu empfehlen, aber auch im Toluoldampf vollziehen sich enzymatische Prozesse, so daß man auch in diesem Falle besser tut, sofort in Alkohol einzulegen. Ein sehr gutes Konservierungsmittel ist tiefe Temperatur, wenn sie sehr niedrig ist, Enzymvorgänge können aber auch hier nicht unterbunden werden. Behufs Herstellung von Preßsäften müssen die Pflanzenteile zunächst weitgehend zerkleinert werden, sei es, daß man sie am Hackbrett zerstückelt, wobei aber natürlich Saft verloren geht, oder in der glasierten Porzellan- oder Achatreibschale für sich oder unter Zusatz von Glaspulver oder Quarzsand verreibt. Verwendet man Glaspulver, so hat man darauf Rücksicht zu nehmen, daß dieses stets Alkali an den Saft abgibt, daß man also dann weder die ursprüngliche Reaktion des Saftes gegen Indikatoren noch auch den Aschengehalt desselben fehlerlos bestimmen kann.

Das zerkleinerte Pflanzenmaterial wird in ein Koliertuch oder einen Leinwandbeutel eingeschlagen und dann unter der Presse unter öfterem Umlegen des Materials ausgepreßt. Zweckmäßig bedient man sich, wie das *Cavara* bei seinen ausgedehnten Untersuchungen zur Bestimmung des osmotischen Druckes bei Pflanzensäften getan hat, der Porzellanpressen, aber auch solche mit Zink- oder Nickelbiet sind anwendbar; der Preßsaft wird entweder direkt verwendet oder auf die übliche Weise durch Filtrieren oder Zusätze geklärt.

Will man auf Lebendgewicht beziehen, so preßt man das Pflanzenmaterial sorgfältig zwischen Filtrierpapier ab und bringt dann zur Wägung. Solche Reduktionen können natürlich immer nur Vergleichswerte und auch diese nur zwischen Pflanzen der gleichen Art geben, nicht aber etwa zwischen fleischigen und schmächtigen Blättern, zwischen Xerophyten und Hygrophyten etc. *Burgerstein* wählte, um diese Unterschiede augenfällig zu zeigen, zur Vergleichsbestimmung der Transpirationsgrößen einmal eine gesunde Topfpflanze der dünnblätterigen Hydrangea hortensis und eine solche der fleischig-blätterigen Opuntia cylindrica. Das am Versuchsende bestimmte Lebendgewicht der Hydrangeablätter betrug 12·310 *g*, das des Opuntiastammes 97·665 *g*; die Oberfläche der Hydrangeablätter

betrug 495·0 cm^2, die der Opuntia 260·8 cm^2. Es ergab sich als absolute Transpirationsgröße Hydrangea 32·40 *g*, Opuntia 0·51 *g*. Dagegen betrug die Transpiration pro 100 *g* Gewicht bei Hydrangea 263·20 *g* H_2O, bei Opuntia 0·52 *g* H_2O; pro 100 cm^2 Oberfläche betrug die Transpiration 6·54 *g* H_2O bei Hydrangea, 0·20 *g* H_2O bei Opuntia. Die Transpiration der Hydrangea war somit bei Reduktion auf gleiche Fläche 32·7mal, bei Reduktion auf gleiches Frischgewicht 506mal größer als die der Opuntia. Will man bei Blättern auf gleiche Oberfläche beziehen, so kann das Blatt auf ein sog. Millimeterpapier oder auf eine mit Quadrateinteilung versehene matte Glastafel aufgelegt, der Blattumriß abgezeichnet und das Flächenmaß des Blattes ausgezählt werden. Oder das Blatt wird auf photographisches Kopierpapier aufgelegt, der Papierblattumriß ausgeschnitten, gewogen und die Fläche unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichtes des Papiers berechnet. Soll die Oberfläche von Knollen, Rhizomen, Früchten ermittelt werden, so kann das in der Weise geschehen, daß man das betreffende Objekt ganz mit Stanniolstreifen bedeckt, die mittelst feiner Stecknadeln fixiert werden. Nach Abnahme des Stanniols wird aus seinem Gewichte nach Maßgabe des spezifischen Gewichtes die gesuchte Oberfläche leicht bestimmt.

Bei lufttrockenen Pflanzenteilen, wie ruhenden Samen, bestimmt man das Lebendgewicht nach dem Zermahlen und Stehenlassen im Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz.

Die gebräuchlichsten Extraktionsmittel sind Wasser, Alkohol, Azeton, Äther; bei der Extraktion von Farbstoffen leisten oft die basischen Extraktionsmittel, wie Pyridin, Anilin etc., Gutes. Da man diese Flüssigkeiten in verschiedenen Konzentrationen zur Verwendung bringt, ist es notwendig, über eine bequeme Methode zur beliebigen Verdünnung zu verfügen; die einfachste Methode, um aus einer Stammlösung von bestimmtem Gehalte Verdünnungen herzustellen, gibt folgende von *E. Löwi* mitgeteilte Regel [1]):

Man giebe in einen Meßzylinder soviel Kubikzentimeter der Stammlösung, als die Verdünnung Prozente (entweder Prozente des Gewichtes von dem zu lösenden Körper in 100 cm^3 Lösung oder bei Flüssigkeiten die Anzahl Kubikzentimeter der unverdünnten Flüssigkeit in 100 cm^3 der verdünnten Flüssigkeit) des gelösten Stoffes enthalten soll, und fülle mit dem Verdünnungsmittel auf soviel Kubikzentimeter auf, als die Stammlösung Prozente enthielt. Wenn man also z. B. aus einer 10%igen Lösung eine 3%ige herstellen will, so nimmt man 3 cm^3 der Stammlösung und füllt mit dem Lösungsmittel auf 10 cm^3 auf. Um aus 96%igem Alkohol einen 60%igen zu machen, nimmt man von jenem 60 cm^3 und füllt mit Wasser auf 96 cm^3 an. Um aus der käuflichen konzentrierten Salpetersäure von

[1]) *E. Löwi*, Eine Methode zur leichten und schnellen Herstellung von Verdünnungen aus Stammlösungen. Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. u. f. mikrosk. Technik, Bd. 29, S. 545 (1912).

spezifischem Gewicht 1·414, die 68 Gewichtsprozente HNO_3 enthält, eine solche von 5 Gewichtsprozenten HNO_3 zu machen, wird man von dieser 5 *cm*³ mit 68 *cm*³ Wasser verdünnen usf.

Will man eine weingeistige Flüssigkeit eindampfen, um sie dann mit Wasser aufzunehmen, so achte man darauf, den Alkohol völlig zu entfernen, da sonst leicht in Alkohol lösliche, in Wasser aber unlösliche Stoffe in die wässerige Lösung übergehen und diese so trüben können, daß durch Filtration keine Klärung erzielt werden kann, die man aber manchmal durch Hinzufügen von etwas Äther herbeiführt. Ähnlich verfährt man, wenn man aus alkoholischen Chlorophyllauszügen die gelben Begleitfarbstoffe des Chlorophylls durch Petroläther ausschüttelt; eine häufig an der Grenze beider Flüssigkeiten auftretende Emulsionszone beseitigt man durch Zutropfen von Wasser. Überhaupt mache man es sich zur Regel, bei sukzessiver Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln das vorhergegangene möglichst restlos zu entfernen.

Ehe man mit der systematischen Untersuchung beginnt, führt man zweckmäßig einige Vorproben aus, um von vornherein über die An- oder Abwesenheit gewisser Pflanzenbestandteile orientiert zu sein.[1] Man extrahiert 5—10 *g* der zerkleinerten Substanz mit Wasser im Wasserbad und prüft den filtrierten wässerigen Auszug nach dem Erkalten 1. auf seine Reaktion, wobei man d s Vorhandensein von freier Säure oder von sauren Salzen erkennt. Es ist zweckmäßig, auch den filtrierten Preßsaft auf seine Reaktion gegen verschiedene Indikatoren zu prüfen, da beim Kochen immerhin Abspaltungen und Veränderungen eintreten können; 2. mit Eisenchlorid, eine auftretende Färbung (gewöhnlich Blau- oder Grünfärbung) zeigt das Vorhandensein von Inhaltskörpern mit phenolischem Hydroxyl an, gewöhnlich Gerbstoffe; 3. mit basischem Bleiazetat, welches Gerbstoffe, Proteine, Pflanzenschleime zur Ausfällung bringt. Im Filtrat kann Bleiessig noch einen Niederschlag erzeugen, der bisweilen im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist; 4. mit frisch bereiteter (nicht frisch bereitete erhitzte *Fehling*sche Lösung gibt auch ohne Gegenwart reduzierender Substanzen bei Zufügung sauerer Flüssigkeiten Bildung von Kupferoxydul) *Fehling*scher Lösung, deren Reduktion die Gegenwart von reduzierenden Substanzen (man darf aber nicht sofort auf Zuckerarten schließen) anzeigt; tritt die Abscheidung von Kupferoxydul erst nach Erwärmen der Flüssigkeit mit verdünnter Säure und darauf erfolgter Neutralisation ein, so waren Glykoside oder ein Disaccharid vorhanden. Eine Prüfung auf Glykoside, Bitterstoffe, Alkaloide wird durch das Verfahren von *Stas-Otto* ermöglicht. 25—50 *g* der Substanz werden mit der 2—5fachen Menge Alkohol, dem man soviel Weinsäure zugefügt hat, daß die Flüssigkeit schwach sauer ist, am Rückflußkühler ½ Stunde erhitzt; die Flüssigkeit

[1] Bei phytochemischen Untersuchungen bediene ich mich schon seit Jahren mit Vorteil der Vorschriften, die in dem Buche von *L. Rosenthaler*, „Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung", Berlin 1904, niedergelegt sind. Diese Vorschriften sind auch den folgenden Ausführungen zugrunde gelegt.

muß nach dem Kochen noch sauer sein, widrigenfalls das Kochen unter Zufügung einer neuen Menge Säure wiederholt wird. Nach dem Erkalten filtriert man und verjagt man den Alkohol, nimmt den Rückstand unter Erwärmen mit wenig, dann mit etwas mehr Wasser auf und filtriert nach dem Erkalten. Um ein blankes Filtrat zu erhalten, muß man mitunter von neuem zur Trockene eindampfen, mit Alkohol aufnehmen und die Operation wiederholen. Das klare wässerige Filtrat schüttelt man mit Äther mehrmals aus und vermeidet dabei Emulsionierung durch Zutropfen von Alkohol oder leichtes Erwärmen. Die erste beim Ausschütteln erhaltene Flüssigkeit A_1, welche meist stark gefärbt ist, während die folgende A_2 weniger gefärbt zu sein pflegt, bewahrt man für sich auf, die wässerige ausgeschüttelte Flüssigkeit macht man mit Natronlauge stark alkalisch und schüttelt wieder mehrmals mit Äther aus *(B)*. Zuletzt vertreibt man aus der wässerigen Flüssigkeit durch Erwärmen den Äther, neutralisiert mit Salzsäure und macht mit Ammoniak wieder alkalisch und schüttelt mit Amylalkohol aus *(C)*. Von allen drei (resp. vier) Extrakten destilliert man die Extraktionsmittel bis auf ca. 5 cm^3 ab, gießt diese auf ein Uhrglas und läßt bis zur Trockene verdunsten resp. am Wasserbad verdampfen. Der Rückstand von A wird mit Wasser aufgenommen und auf seine Reduktionsfähigkeit gegen *Fehling*sche Lösung geprüft. Tritt Reduktion ein, so kann es sich um reduzierenden Zucker, ein Glykosid oder um bestimmte Bitterstoffe handeln. Einen Teil des trockenen Rückstandes sucht man in Petroläther oder absolutem Äther zu lösen, um den reduzierenden Zucker auszuschließen. Tritt nun mit dem Rückstand dieser Auflösung wieder Reduktion der *Fehling*schen Lösung ein, so stellt man einige der für Kohlehydrate charakteristischen Farbenreaktionen damit an. Die *Molisch*sche Reaktion mit α-Naphtol und Schwefelsäure bleibt nur bei wenigen Glykosiden aus; man erhitzt ferner den Rückstand mit Salzsäure und versucht aus der Flüssigkeit (unbekümmert um ein eventuell entstehendes festes Spaltungsprodukt) mit Phenylhydrazinchlorhydrat-Natriumazetat ein Osazon darzustellen; gelingt dies nicht, so ist kein Glykosid vorhanden. Wurde *Fehlings* Lösung anfangs nicht reduziert, so wiederholt man die Reaktion nach Hydrolyse mit Salzsäure und schließt bei positivem Ausfall auf ein Glykosid oder Disaccharid, welches letztere man wieder durch Auflösen des Rückstandes in absolutem Äther ausschließen kann.

Um Glykoside, Rohrzucker und reduzierenden Zucker nebeneinander nachzuweisen, kann man aber das Untersuchungsobjekt auch mit kochendem Alkohol extrahieren, diesen unter Zusatz von Kalziumkarbonat eindampfen und den Rückstand nach *Bourquelot* zum Teil in 10 cm^3 gesättigter Thymollösung, zum Teil in einer ebensolchen Lösung auflösen, der frisches Invertin zugefügt worden war. Nach drei Tagen prüft man beide Flüssigkeiten im Polarisationsrohr und bestimmt den Gehalt an reduzierender Substanz durch Kochen mit alkalischer Kupferlösung. Die mit Invertin behandelte Probe zeigt bei Gegenwart von Rohrzucker eine Änderung der spezifischen Drehung und eine Zunahme der reduzierenden Sub-

stanz. Aus beiden Größen läßt sich die Menge des Rohrzuckers berechnen. Eine solche Probe wird nach drei Tagen gekocht, um das Invertin unwirksam zu machen, und nun nach dem Erkalten Emulsin zugesetzt; nach einigen Tagen wird wieder im Polarisationsapparat geprüft, eine weitere Veränderung der spezifischen Drehung und Zunahme der reduzierenden Substanz zeigt die Anwesenheit eines Glykosids an. *B* und *C* werden mit den gebräuchlichen Alkaloidreagenzien geprüft, indem man den Rückstand in sehr verdünnter Essigsäure klar löst und je einen Tropfen dieser Lösung und des Alkaloidreagens auf ein Kobaltglas bringt. Mit Hilfe eines Glasstabes bringt man beide Tropfen zur Berührung und beobachtet, ob dabei eine Trübung eintritt. Freilich muß es sich bei solchen Fällungen nicht durchaus um ein Alkaloid handeln, sondern es geben auch Glykoside bei Gegenwart von Gerbstoffen Trübung, andrerseits liefern auch Betaïn und Cholin mit den Alkaloidreagentien Niederschläge. Betaïn ist durch ein schwer lösliches Golddoppelsalz charakterisiert, gibt mit rotem Blutlaugensalz und Ferrichlorid Blaufärbung und reagiert nicht alkalisch, sondern neutral. Cholin reagiert alkalisch, gibt aber in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Sublimatlösung einen Niederschlag. Cholin und Betaïn entwickeln mit Kalilauge Trimethylamin und einige Tropfen ihrer Lösung, am Objektträger eingedampft, geben auf Zufließen einer starken Jodkalilösung Kristalle, die man, sofort unter dem Mikroskop betrachtet, wachsen und wieder verschwinden sieht.

Die Bleimethode kommt dann zur Anwendung, wenn die Vorprüfung mit Bleisalzen positiv ausgefallen war. Der filtrierte wässerige Extrakt des Untersuchungsmaterials wird kochend heiß mit Bleiazetatlösung gefällt. Der die Filterporen rasch verstopfende Niederschlag wird abdekantiert nnd gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert, das klare Filtrat samt Waschwässern mit Bleiessig gefällt. Man erhält also zwei Niederschläge *A* und *B* und eine Flüssigkeit *B*, die getrennt untersucht werden. Man versucht *A* in kaltem oder kochendem Alkohol zu lösen und befreit die Lösung *Aα* (ob sich etwas gelöst hat, erkennt man daran, daß einige Tropfen der alkoholischen Flüssigkeit, im Uhrglase verdampft, einen Rückstand hinterlassen) durch Schwefelwasserstoff oder besser durch Natriumsulfat vom Blei, konzentriert das Filtrat und läßt es im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten. Den in Alkohol unlöslichen Teil von *A* übergießt man mit verdünnter Essigsäure und prüft durch Zusatz von Bleiessig, ob sich etwas gelöst hat, in welchem Falle ein Niederschlag entsteht; diesen, *Aβ*, wäscht man aus, suspendiert ihn im Wasser und entbleit ihn, das eingedampfte Filtrat wird im Vakuum ebenfalls eindunsten gelassen, ebenso wie die in Alkohol oder Essigsäure etwa ungelöst gebliebenen Teile von *A*. Den Niederschlag *B* behandelt man ebenso wie *A* mit Alkohol (nicht aber mit Essigsäure). Die Flüssigkeit *B* wird entbleit und nun in drei Teile geteilt: 1. Wird mit Soda bis zur noch eben vorwaltenden sauren Reaktion versetzt und nach der Methode von *Stas-Otto* weiterbehandelt. 2. Wird konzentriert und im Vakuum über Schwefelsäure ein-

dunsten gelassen. Scheiden sich Kristalle ab, so filtriert man ab, dampft die Mutterlauge ein, trennt wieder von den Kristallen und bringt schließlich zur Trockene. Den Trockenrückstand nimmt man mit Alkohol auf und fällt mit Äther, man isoliert auf diese Weise einen in Alkohol unlöslichen, einen in Ätheralkohol unlöslichen und einen darin löslichen Bestandteil. 3. Wird vor dem Eindampfen mit Soda neutralisiert und im übrigen so behandelt wie 2. Das Schwefelblei, welches beim Entbleien mit Schwefelwasserstoff entstanden ist, reißt allerlei färbende und trübende Bestandteile mit, zu deren Untersuchung man den Schwefelbleiniederschlag sukzessive mit kochendem Wasser, kochendem Alkohol und Ammoniak extrahiert und durch Abdampfen der Flüssigkeiten ermittelt, ob etwas in Lösung gegangen ist. Zuletzt oxydiert man den Schwefelbleirückstand mit Wasserstoffsuperoxyd und kocht das gebildete Bleisulfat mit Wasser und dann mit Alkohol aus.

Man erhält auf diese Weise eine Reihe von amorphen Substanzen und kristallinischen Rückständen, die man nun näher zu bestimmen hat. Dafür wird schon die Fraktion, in der sie gefunden wurden, gewisse Anhaltspunkte liefern. So können in Niederschlag *A* Glykoside, Pflanzenschleime, organische Säuren, Gerbstoffe, in Niederschlag und Flüssigkeit *B* außer Zuckerarten basische Bestandteile enthalten sein.

Ein sehr verwendbares Trennungsverfahren beruht auf dem Prinzip der fraktionierten Fällung und Lösung. Man stellt zunächst mit einem kleinen Teil der Substanz fest, in wieviel Teilen des Lösungsmittels er sich vollständig auflöst. Dann behandelt man ihn fünfmal mit dem fünften oder zehnmal mit dem zehnten Teil der zur vollständigen Lösung erforderlichen Flüssigkeitsmenge und prüft die Eigenschaften (Schmelzpunkt, Zusammensetzung) der beim Abdampfen des Lösungsmittels jeder Lösung erhaltenen Substanz. Ganz ebenso geht man bei der Fällung vor. Nachdem man ermittelt hat, wieviel Fällungsmittel notwendig wäre, um den gesamten in Lösung gehaltenen Körper niederzuschlagen, fällt man mit fünfmal (oder zehnmal) je den fünften (oder zehnten) Teil dieser Menge, filtriert jedesmal ab und analysiert die betreffende Fraktion. Bestand der Körper nun aus mehreren verschiedenen Anteilen, so erzielt man schließlich eine Trennung beider Anteile.

Ebenso wie man von vornherein durch Veraschung prüft, wieviel von dem zu analysierenden Pflanzenmaterial organisch und wieviel unorganisch ist, indem man also den Betrag der Gesamtasche feststellt, so prüft man auch jeden erhaltenen organischen Körper auf ein eventuelles Vorhandensein von Aschenbestandteilen, indem man nachsieht, ob beim Erhitzen auf dem Platinblech etwas zurückbleibt oder nicht. Von Mineralstoffen, die der Substanz beigemengt (nicht konstitutiv mit ihr verbunden) sind, kann man sie durch fraktionierte Lösung oder Fällung, wenn der Stoff wasserlöslich und dialysierend ist, durch Dialyse befreien, wobei man den Vorgang durch Zusatz einer Spur freier Säure erleichtert. Handelt es sich um ein Salz oder sonst eine Verbindung mit mineralischen Elementen, so kann man

durch Zusatz von genau ermittelten Mengen Säure den organischen Körper oft in Freiheit setzen und dann durch Äther ausschütteln, wie das mit dem kristallisierten Anthocyan möglich ist, das aus Pelargoniumblüten als Kalisalz isoliert wurde.[1] In der isolierten organischen Substanz stellt man dann durch die *Lassaigne*sche Probe (Erhitzen mit Natrium, Zusatz von Eisenvitriol und Eisenchlorid zur filtrierten Flüssigkeit, Erwärmen und Ansäuern mit Salzsäure, wobei Berlinerblau bei Anwesenheit von stickstoffhaltigen organischen Substanzen) das Vorhandensein oder Fehlen von Stickstoff fest. Bisweilen, z. B. im Gummienzym, läßt sich der Stickstoff, welcher in Form eines Pyrrolkernes hier vorliegt, auf diese Art nicht nachweisen. *Tschirch* schlägt vor, mit Ätzkali zu erhitzen und zu prüfen, ob die entwickelten Dämpfe einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan röten (Pyrrolreaktion), oder die Substanz im Verbrennungsrohr zu erhitzen, wobei man ihr nur Kupferoxyd, keine Kupferspirale vorlegt; ihr Stickstoff wird in Stickoxyde übergeführt, die in der vorgelegten Lauge des Kaliapparates die Nitratreaktion geben. Durch Erhitzen mit Natrium entsteht aus organisch gebundenem Schwefel Natriumsulfid, das sich an dem schwarzen Fleck erkennen läßt, den es, befeuchtet, auf einem blanken Silberblech erzeugt. Durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder mit Ätzkali und Salpeter kann man den Schwefel zu Schwefelsäure, den Phosphor zu Phosphorsäure oxydieren und jene mit Baryumchlorid als Baryumsulfat, diese mit Magnesiamixtur oder molybdänsaurem Ammon erkennen.

Ferner nimmt man eine systematische Extraktion des zerkleinerten Pflanzenmaterials mit Petroläther, Äther (oder Chloroform), absolutem Alkohol, Wasser, sehr verdünnter Salzsäure und 5%iger Natronlauge vor, behandelt jeden Extrakt für sich und sorgt erstens dafür, daß die Extraktion jeweils eine vollständige ist, d. h. man extrahiert so lange, bis einige Tropfen des Extraktionsmittels, auf der Uhrschale verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Man kann auch, um zu sehen, ob durch das heiße Lösungsmittel keine Veränderung bewirkt wurde, parallel kalt extrahieren.

1. Extraktionsmittel: Petroläther, frisch destilliert. In diesen gehen über Fette, Öle, Wachse, Phosphatide, ätherisches Öl, Glykoside, Harze und manche in freier Form vorliegende (was aber in der Pflanze äußerst selten realisiert ist) Alkaloide. Die Alkaloide können durch Ausschütteln des petrolätherischen Auszugs mit säurehaltigem Wasser entzogen werden; dieses gibt dann, wieder alkalisch gemacht, das Alkaloid an neuen Petroläther beim Ausschütteln ab; auch wasserlösliche Glykoside wurden dem Petroläther auf diese Weise entzogen, wie überhaupt alle in Petroläther und Wasser gleichzeitig löslichen Stoffe. Von dem eventuell mit Wasser ausgeschüttelten petrolätherischen Auszug treibt man im Wasserbad den Petroläther ab und nimmt den Rückstand mit siedendem 90%igen Alkohol auf,

---

[1]) *V. Grafe*, Studien über das Anthocyan. III. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien. Bd. **120** (1911).

in dem sich bis auf die Hauptmasse der Fette und Öle alle noch vorhandenen Stoffe lösen. Um auch die sich lösenden geringen Anteile von Fetten zu beseitigen, verdampft man und nimmt mit verdünntem Alkohol, mit Äther, Benzol u. dgl. auf, wobei die Fettanteile zurückbleiben. Mit Äther kann man gewöhnlich das Harz und Glykosid ausscheiden; ist das jedoch nicht möglich, so dampft man wieder ein und behandelt den Rückstand mit Äther, Methylalkohol, Benzol u. dgl., um eine Trennung der noch vorhandenen Körper zu erzielen. Mit Wasserdämpfen kann man das ätherische Öl übertreiben, nachdem man sich vorher von der An- oder Abwesenheit eines Glykosids überzeugt hat, da dieses durch die Wasserdämpfe teilweise zersetzt werden kann. Durch Aufnehmen mit Kalilauge kann man das Harz vom Glykosid trennen oder den Rückstand mit Alkohol aufnehmen und fraktioniert mit Wasser fällen.

2. Extraktionsmittel: Absoluter Äther. Dieser kann andere Glykoside, Alkaloide und Harze, ferner Farbstoffe, organische Säuren und indifferente Stoffe aufnehmen. Nach Verdunsten des Äthers überzeugt man sich durch die Spezialreaktionen, ob Glykoside oder Alkaloide anwesend sind, und behandelt den Rückstand der Reihe nach mit Wasser (die wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid geprüft), sehr verdünnter Säure, Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Harze fällt man aus der alkoholischen Lösung mit Wasser.

3. Extraktionsmittel: Kochender absoluter Alkohol. Salze, Saponine und Zucker, die man durch einen Rückstand beim Veraschen auf dem Platinblech, durch das Schäumen des Extraktes, resp. durch das Verhalten gegen *Fehlings* Lösung erkennt. Der Alkohol wird abdestilliert, von sich abscheidenden Teilen abfiltriert und die restliche Flüssigkeit mit Äther gefällt. Den Niederschlag löst man nach dem Abfiltrieren in Wasser auf und prüft auf Gerbstoffe, Alkaloide, Saponine, Zucker. In Wasser lösen sich nicht die als Phlobaphene bezeichneten Zersetzungsprodukte der Gerbstoffe auf, die in Alkalien löslich sind und aus der Lösung durch Säure gefällt werden. Die Lösung in alkoholischem Äther konzentriert man und trennt die enthaltenen Substanzen wie Alkaloide, Glykoside etc. nach der Bleimethode.

4. Extraktionsmittel: Kaltes destilliertes Wasser. Dieses löst die Hauptmasse der Zuckerarten, Salze, Gummi, Schleime, Eiweißstoffe und enthält eventuell auch noch Bitterstoffe und Glykoside. Das Vorhandensein von Eiweiß erkennt man mittelst der bekannten Farbenreaktionen. Man versetzt dann die wässerigen Extrakte mit dem gleichen Volumen Alkohol zur Ausfällung von Schleim, Eiweiß, wobei auch Salze mitgerissen werden. Man löst den Niederschlag in Wasser und trennt die Salze durch Dialyse von Eiweiß und Schleim. Ersteres wird durch Koagulieren beim Zusatz von Essigsäure oder durch Aussalzen von Schleim abgetrennt. Da die Proteine durch Bleiazetat, die Schleime häufig erst durch Bleiessig gefällt werden, kann man auch die Bleimethode einschlagen. Extrahiert man das ursprüngliche Material mit kochendem Wasser, so verkleistert die Stärke, schwerlösliche Schleime, Inulin, Hemizellulosen, Glykogen, Dextrine gehen

in Lösung, bei leicht hydrolysierbaren Polysacchariden, wie Inulin, Galaktan, Araban etc. tritt teilweise Spaltung ein. Aus dem wässerigen Extrakt können diese Stoffe wieder durch Fällung mit genügend Alkohol amorph oder kristallinisch (Inulin) gewonnen werden.

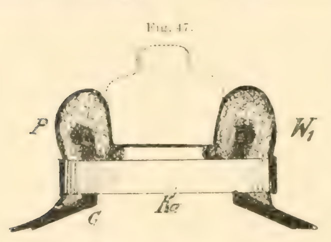
5. Extraktionsmittel: Kalte, sehr verdünnte Säure, mit der das Material mehrtägig geschüttelt wird. Es löst sich der Rest der Alkaloide, ferner schwerlösliche, organisch-saure Salze, wie oxalsaurer oder weinsaurer Kalk, Eiweißstoffe etc., die man aussalzen kann (mit Ammonsulfat). Erwärmen mit verdünnter Säure bringt die Oxyzellulosen in Lösung, während Zellulose und Lignin zurückbleiben. Um die beiden letzteren zu trennen (das Lignin erkennt man an der Kirschrotfärbung mit Phlorogluzin-Salzsäure oder Goldgelbfärbung mit Anilinsulfat), behandelt man mit Kupferoxydammoniak, das nur die Zellulose löst; aus der Lösung fällt man dieselbe durch Salzsäure aus. Durch Behandlung des Rückstandes mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali, Salpetersäure oder durch Sulfitlauge (in eine Aufschwemmung von 50 *g* $CaCO_3$ in 1500 *g* H_2O wird so lange SO_2 eingeleitet, bis alles gelöst ist) wird das Lignin gelöst, während die Zellulose zurückbleibt: allerdings greift das erstere Reagens die Zellulose ebenfalls beträchtlich an, während durch das letztere auch das Lignin nicht vollständig gelöst wird.

Nachtrag zum „Sterilisieren höherer lebender Pflanzen“.

Von **V. Grafe** (Wien).

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln inbezug auf Sterilerhalten der Keimpflanzen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine absolut sterile Aufzucht zu ermöglichen. Einen wesentlichen Fortschritt nach dieser Richtung bedeutet der folgende, von *J. Gicklhorn*[1]) konstruierte Apparat[2]), welcher auf der Beobachtung basiert, daß vor allem der sterilen Entwicklung des Wurzelsystems höchste Bedeutung zukommt, während die sich später entfaltenden oberirdischen Organe der Keimpflanze wohl zunächst einen sterilen Luftraum brauchen, aber später inbezug auf absoluten Abschluß vor der Außenluft keiner strengen Sorgfalt bedürfen, da eine Infektion in vorgeschritteneren Keimungsstadien nicht mehr vorzukommen pflegt. Die Methodik schließt sich an die bakteriologischen Impfverfahren an. Als Kulturgefäß wird eine ungefähr 5000 cm^3 fassende weithalsige Flasche benützt, über die einmal im Kreise herum eine ungefähr 4 Finger breite Lage Watte (Fig. 47) gewickelt wird. Die Watte ragt über die Mündung der Flasche noch etwa zwei Finger breit hinüber. Der Wattestreifen wird an seinem herausragenden Ende mit den Fingern erfaßt und leicht in die Mündung der Flasche deren Rand angedrückt. Über diese Watte wird ein mäßig feuchtes

Fig. 47.



Hals des Kulturgefäßes von *Gicklhorn*. Stadium 1.
W_1 = Wattabausch. *P* = Pergamentpapier. *Ka* = Kautschukwand. *G* = Hals des Kulturgefäßes.

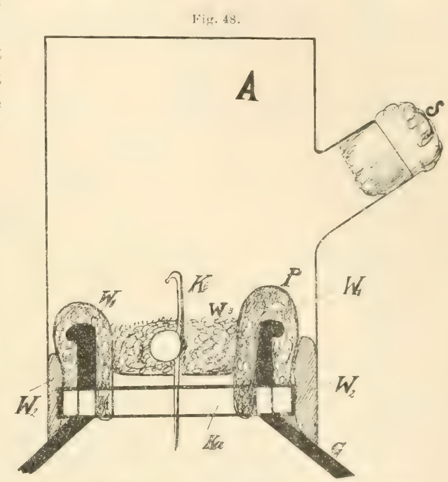
---

[1]) Herr *J. Gicklhorn*, Assistent am pflanzenphysiologischen Institute der Universität Wien, welcher auch diesmal wieder die Bilder für meine Beiträge gezeichnet hat, gestattete mir in liebenswürdiger Weise seinen Apparat hier zu beschreiben, bevor derselbe andernorts publiziert wird.

[2]) Alle hier und in meinen früheren Beitragen dargestellten Apparate sind nach Angabe bei der Firma Rud. Siebert, Wien, IX., Garnisongasse, konstruiert oder nachkonstruiert worden und dort zu beziehen.

Pergamentpapier locker darüber gespannt und mit einem in die Mündung der Flasche passenden Glas- oder Holzstopfen ungefähr 3 Finger tief hineingedrückt. Der überragende Teil des Papieres wird über die Watte geglättet und mit einem Kautschukband locker festgehalten. Über das so montierte Kulturgefäß wird ein passender Zylinder gesetzt (Fig. 48), für dessen Einpassung auf die beginnende Wölbung der Flasche noch ein einfacher Wattestreifen zwischen Zylinder und Flaschenhals gewunden wird, welcher Wattestreifen den Zylinder festklemmt. Bevor man das Festklemmen vornimmt, kommt in die durch den Stöpsel bewirkte Vertiefung ein lockerer, die Vertiefung ganz ausfüllender Wattepfropf. Watte und Pergamentpapier wird mittelst eines Trichters durchbohrt und durch den Trichter die Kulturflüssigkeit eingefüllt. Diese Versuchsanordnung würde sich zur Lösung eines interessanten Problems eignen, nämlich ob und in welchem Grade die höhere Pflanze imstande ist, die Bestandteile ihrer Nährlösung, also die Ionen K^+, Ca^+, Mg^+, Fe^+ einerseits, NO_3^-, PO_4^-, SO_4^- andrerseits in organischer Verbindung, also in wenig oder nicht dissoziierter Form aufzunehmen und zu verwerten. Dann wird der Aufsatzzylinder, dessen oberes Ende mit einem Glasboden verschlossen ist (man verwendet am besten ein umgekehrtes, nicht gerandeltes Becherglas) und der ein seitliches, schief angesetztes Zufuhrrohr trägt, mittelst des Watteringes fest aufgesetzt und der ganze so adjustierte Apparat in den Sterilisator gestellt.

Fig. 48.

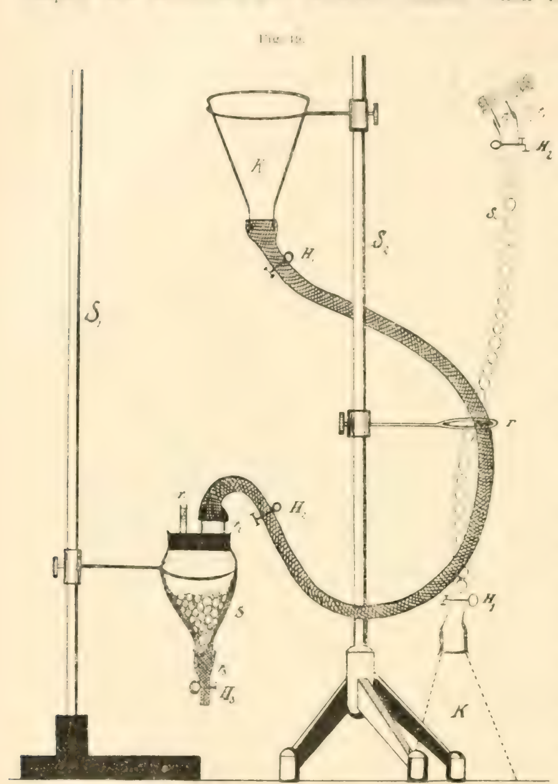


Oberer Teil des Kulturgefäßes von *Gicklhorn*, vollkommen montiert.
A = Zylinderraum, für kurze Zeit den Kulturraum bildend. s = Wattestopfen. Ke = Keimling. P = Pergament. Ka = Kautschukband. W_1 = innerer Wattepfropf. W_2 = äußerer Wattepfropf. W_3 = lockere Wattelage. G = Hals des Glasgefäßes.

Ein birnenförmiges Gefäß (Fig. 49) mit breiter Mündung, an dessen Verschmälerung unten ein dickwandiger, mit Klemmschraube versehener Gummischlauch angebracht ist, wird oben mit einem passenden, doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen. Die eine Bohrung trägt ein engeres, mit sterilisierter Watte verschlossenes, die andere ein so weites Glasrohr, daß z. B. Erbsen bequem durchfallen können. Dieses breite Glasrohr trägt einen Kautschukschlauch, der unmittelbar über dem Rohrende einen Quetschhahn angesetzt hat. Das andere Ende des etwa einen ½ *m* langen Schlauches ist über ein erweitertes Glasrohr gezogen (unmittelbar vorher

ist wieder ein Quetschhahn vorgesehen), dessen schmälerer Teil in der Bohrung eines Stöpsels sitzt, mit dem ein wassergefüllter Erlenmeyerkolben verschlossen ist. Die ganze Apparatur wird heiß sterilisiert, der Stöpsel des birnenförmigen Behälters danach einen Moment abgehoben und die Samen eingeschüttet und mit einer 1promilligen Bromlösung bedeckt, der Stöpsel wieder eingesetzt und nun wiederholt geschüttelt, so daß Samen und das breite Rohr samt dem Stück Kautschukschlauch bis zum Quetschhahn gründlich desinfiziert werden; das Bromwasser wird nun unten aus der Birne abgelassen und aus dem Kolben unter entsprechendem Öffnen der Quetschhähne das sterilisierte Wasser in die Birne eingeführt und die Samen zwei- bis dreimal damit geschüttelt, so daß das Bromwasser vollständig ausgewaschen wird. Zuletzt wird der ganze Rest des Wassers aus dem Kolben in die Birne eingelassen und die Samen darin zur Quellung gebracht. Darauf wird die Birne umgekehrt und unter Öffnen des der Birne benachbarten und Verschluß des dem Erlenmeyerkolben benachbarten Quetschhahnes die Samen durch sanftes Schütteln in den weiten Kautschukschlauch gebracht, so daß sie nun in diesen sterilisierten Behälter wie in einer „Geldkatze"

Fig. 19.



Sterilisationsapparat nach *J. Gicklhorn.*

S_1, S_2 = Stative. S = birnenförmiges Sterilisiergefäß. H_1, H_2, H_3 = Quetschhähne. K = Erlenmeyerkolben mit sterilisiertem Wasser, daneben punktiert das Überführen der vollkommen sterilisierten, gequollenen Samen in den Schlauch. Sa = Samen. r = Ring zum Fixieren des Schlauches. r_1 = Glasröhre zum Einlassen der Luft, abgeschlossen durch einen kleinen Wattebausch. r_2 = weites Rohr zum Durchtritt der Samen. r_3 = Ausmündungsrohr des Sterilisiergefäßes.

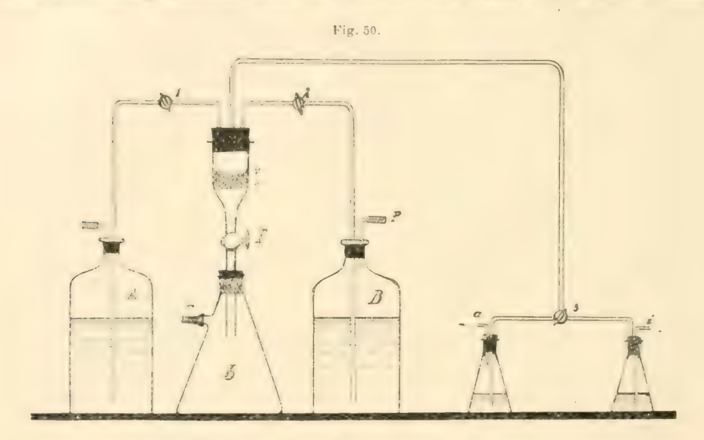
ruhen. Eine mit Filtrierpapier ausgekleidete Petrischale wird in der gewöhnlichen Weise sterilisiert, auf einen Tisch gestellt, und nachdem die nunmehr nicht mehr sterilen Enden des Gummischlauches jenseits der Quetschhähne in heißes Wasser gesteckt und so wieder steril geworden sind, die Samen in die sterilisierte Petrischale ausgeschüttet, wo sie also steril ankeimen. Dann wird der Keimapparat und die Petrischale nebeneinander auf den Tisch zur Seite einer Flamme gestellt, die Samen mittelst einer langarmigen abgeflammten Pinzette mit breiten Schuhen gefaßt, zwischen welchen der Samen bequem ruht. Inzwischen ist wie beim bakteriologischen Arbeiten der Wattebausch aus dem seitlichen Ansatzrohr des Zylinders herausgezogen worden, der Samen wird mit der Pinzette eingeführt und in den Wattebausch der Flaschenmündung eingedrückt, so daß er genau in das vorher für das Durchführen des Trichters in die Watte und das Pergamentpapier gebohrte Loch zu liegen kommt. Die Watte des Ansatzrohres wird abgeflammt und wieder hineingesteckt. Der Samen ist also völlig steril hineingebracht, die Möglichkeit der Infektion ist nicht größer als beim gewöhnlichen bakteriologischen Arbeiten. Nachdem der Samen Wurzel und etwa 2 *cm* hoch seinen Stengel ausgetrieben hat, wird durch den seitlichen Ansatz eine steril vorrätig gehaltene Mischung von Vaselin, Paraffin und Wachs einfließen gelassen, die nicht härter ist, als daß in ihr das Wachstum der Keimpflanze leicht vor sich gehen kann, und beim Einfließen nicht heißer, als daß sie gerade dünnflüssig ist. Die Mischung durchtränkt Watte und Pergament vollkommen, so daß eine spätere Infektion der Nährlösung von oben ausgeschlossen ist. Nachdem die Pflanze noch etwas größer geworden ist, wird der Aufsatzzylinder abgenommen, der Wattering, der ihn abgedichtet hatte, entfernt und der Keimling entwickelt sich im freien Luftraum und mit vollkommen steril gehaltenem Wurzelsystem und Nährlösung. Es ist klar, daß nur mit Hilfe derartiger minutiöser Versuchsanstellungen Stoffwechselfragen mit organischer Lösung, Wurzelausscheidungsfragen u. dgl. einwandfrei zu lösen sind.

Zur sterilen Kultur von aus Samen stammenden Weinreben hat *L. Petri*[1]) einen Apparat konstruiert. Zunächst wurden die Samen in einem geeigneten Gefäß mittelst Durchleitens eines Stromes von 1%iger Sublimatlösung durch 2—3 Minuten desinfiziert, dann mit sterilem Wasser nachgewaschen und dasselbe Wasser zum Anquellen der Samen benützt. Der Apparat besteht aus einem mit dreibohrigem Kautschukpfropfen und einem mit Hahn *T* versehenen Glastrichter. Der zylindrische Teil des Trichters ist unten durch das Sieb *r* aus Tüll oder Porzellan geschlossen, über welchem die zu sterilisierenden Weinbeerkerne *c* sich befinden. Der Trichter ist an dem Absaugekolben *b* durch einen Kautschukstöpsel befestigt, der seitliche Ansatz des Kolbens ist durch sterilisierte Watte verschlossen. Die beiden seitlichen Röhren des oberen Pfropfens des Trichters befinden sich in Verbindung mit den beiden Flaschen *A* und *B*, welche die Sublimatlösung, respektive das sterilisierte Wasser enthalten. Die beiden Flaschen sind

[1]) *L. Petri*, Nodositätenbildung auf der Rebwurzel durch die Reblaus in sterilisiertem Mittel. Zentralblatt f. Bakter. II, Bd. 24, S. 146 (1909).

mit einem zweiten Rohre versehen, damit Luft durch das Filter *P* ziehen kann. Das mittlere Rohr des Trichterpfropfens ist in Verbindung mit zwei Schwefelsäure enthaltenden Kolben. Der Dreiweghahn *T* verbindet abwechselnd die beiden Kolben mit dem Trichter. Wenn man einen Strom Sublimatlösung in den Trichter einlassen will, setzt man das Rohr eines Aspirators an das Rohr *a* des linken Kolbens, indem man die Hähne und *T* geschlossen hält und den 2. und *T 3* öffnet. Die Wirkung des Aspirators soll aufhören sobald der Trichter ganz voll ist. Dann schließt man den Hahn *2* und öffnet *T* und *T 3* (des rechten Kolbens). In dieser Weise wird das Sublimat abgezogen; dann muß man, um mit Wasser nachzuwaschen, den Hahn *T* schließen und den *T* und *T 3* öffnen (beim linken Kolben). Dann läßt man den Aspirator wirken. Das Wasser wird 4—5mal gewechselt und die Samen dann zirka 9 Tage bei einer

Fig. 50.

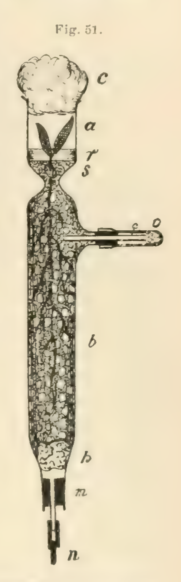


Waschapparat nach *Petri*. Beschreibung im Text.

Temperatur von 20—22° C unter Wasser gehalten. Für manche Samen ist zweimaliges Desinfizieren notwendig, weil sich sonst doch ein Pilzmyzel bilden kann, das den Embryo zerstört. Dagegen werden die erwachsenden jungen Pflänzchen nicht mehr angegriffen. Die Keimfähigkeit leidet unter der Desinfektion gar nicht, selbst wenn sie vier Minuten gedauert haben sollte. Die Glasröhren, in welche die desinfizierten Samen eingesät werden, zeigt Fig. 51. Die Bohrung, welche die beiden weitesten Teile des Rohres verbindet, zeigt entsprechende Verengerung, einen Durchmesser von höchstens 3 *mm*, so daß es unmöglich ist, den Samen *s* durchzuziehen. Der Samen wird vielmehr, wenn er ausgesät werden soll, in den oberen Teil *a* des Rohres hineingeworfen, indem man die Deckung aus Watte *c* ein wenig hochhebt. In den unteren Teil *b* wird ein wenig mit Bruchstücken von Granit vermengter Sand gelegt, damit die untere Schichte sehr porös wird und die Ausbreitung der Wurzeln ermögliche. Ein wenig Glaswolle verhin-

dert das Durchfallen von Erde durch das den Pfropfen *m* durchziehende Rohr, das zum Abgießen des Wassers dient; dieses Rohr wird durch das Glasstäbchen *n* mit dem dazugehörigen Kautschuktubus geschlossen. Der mit Erde gefüllte Teil *b* ist mit einem kurzen seitlichen Rohre versehen, welches sich in Verbindung mit dem durch den Stopfen *o* geschlossenen Glasrohre *e* befindet. Die Erde sowie die Granitbruchstücke in dem Glasrohr mit Ausnahme der Teile aus Kautschuk werden im Trockenschrank bei 130° C eine Stunde lang sterilisiert. Die Abziehungsröhren mit dem dazugehörigen Deckel und die Röhrchen *e* mit dem Kautschuktubus werden im Dampftopf sterilisiert. Diese Teile werden dann dem Apparat angefügt, die Erde mit einem Strom sterilisierten Wassers begossen, welcher, durch das Rohr *e* ziehend, durch das untere Rohr schließlich abläuft, wobei der Wattebausch *h* das Mitgleiten von Erdstückchen verhindert. Darauf werden die Kulturapparate von neuem sterilisiert, indem man sie durch 20 Minuten feuchter Wärme von 105° C aussetzt. In den oberen Teil des Apparates *a* wird dann ein Kern getan und durch ein geeignetes Reagenzglas sofort ein wenig feinen sterilisierten Sandes darauf gegossen, sowie eine ungefähr 3—4 *mm* dicke Schichte von Specksteinpulver *r*. Indem der Sand die nasse Erde des Teiles *b* des Apparates berührt, feuchtet er sich durch Kapillarität nach und nach an, während die Specksteinpulverschichte trocken bleibt; sie läßt daher den zur Keimung des Samens notwendigen Sauerstoff durch. Gleichzeitig dient diese Schichte als ein Filter für die Luft, gleichsam wie ein Wattepfropfen, indem sie das Durchdringen der in der Luft vorhandenen Keime verhindert. In den Entwicklungsapparaten kann man ferner dem Wurzelsystem die nötige Luft zuführen, indem man einen Luftstrom durch das Rohr *e* in das untere ziehen läßt oder indem man dieses letztere ganz einfach offen stehen läßt; dann muß man aber das untere Ende des Apparates in ein langes sterilisiertes Reagenzglas einführen, nachdem das Stäbchen *n* entfernt worden ist.

Fig. 51.

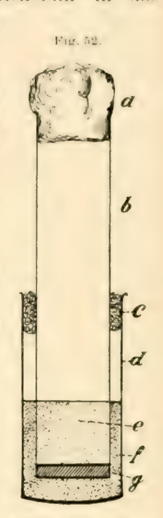


Glasröhrchen nach *Petri* zum Einfüllen der sterilisierten Rebensamen Beschreibung im Text.

W. Schmidt hat ein Verfahren ausgearbeitet, das den Vorzug der Einfachheit hat, aber freilich nur bei kleineren Samen Erfolg bieten dürfte. Als Kulturgefäße dienen Gasglühlichtzylinder, die mit dem einen Ende in Bechergläser gestellt wurden, wo sie mit einem Wattering festgehalten werden. In die Röhre sowohl wie in das Becherglas war zuvor gut ausgeglühter Sand gegossen worden, in beliebiger Höhe, je nach den zu verwendenden Pflanzen und der Weite der Röhren. Auf die Sandschicht, die die Röhre außen im Becherglase umgibt, wird so viel *Knop*sche Nährlösung gegossen, bis in dem Zylinder die ganze Sandsäule schwach durchgefeuchtet ist. Der Zylinder wird oben mit einem Wattebausch verschlossen und nunmehr das ganze im Dampftopf dreimal je $1/2$ Stunde sterilisiert. Um nun das Aus-

trocknen zu verhindern, andrerseits die mögliche Infektion bei Lüften der Zylinderbedeckung zu vermeiden, wird die untere Öffnung des Zylinders mit einer Zelloidinschichte verschlossen, durch die die Nährlösung durchdiffundiert, wenn der Zylinder in die Lösung gestellt wird, während die Pilzkeime zurückgehalten werden. Um die Zelloidinplatte in dem Zylinder anzubringen, stellt man diesen zweckmäßig mit dem zu verschließenden Ende auf Quecksilber, gießt zirka 3—4 *mm* hoch Zelloidin in das Rohr und läßt das Alkohol-Äthergemisch abdunsten. In bezug auf späteres Sterilisieren ist zu bemerken, daß das fertig montierte Kulturgefäß mit trockenem ausgeglühtem Sande in den Dampftopf zu bringen ist, nicht schon das mit *Knop*scher Nährlösung vorher befeuchtete.[1] Es gelang auf diese Art, speziell Rübenpflanzen vollkommen steril aufzuziehen. Eine andere Methode besteht in der Verwendung von 2%igem sterilen Agar zur Anzucht höherer Pflanzen in weitlumigen Reagenzröhren. Der Agar wird gut gekocht und heiß zweimal durch Filtrierpapier und Watte mittelst der Wasserstrahlpumpe filtriert. Das Filtrat wird in weite Glasschalen gegossen, nach dem Erstarren über die zirka 2 *cm* starke Schichte destilliertes Wasser fließen gelassen und das Ganze sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen wird das Wasser, das einen leichten Fäulnisgeruch angenommen hat, abgegossen, durch frisches Wasser ersetzt usf. Nach etwa zwei Wochen wird der Agar neu aufgekocht, mit 20%iger *Knop*scher Nährlösung versetzt und in große Reagenzrohre (20 *mm* innere Weite) in 3—4 *cm* hoher Schichte gefüllt. Die Röhren werden dreimal je 1/2 Stunde im Dampftopf sterilisiert, der Agar muß dann so durchsichtig sein, daß man Druckschrift durch ihn hindurch lesen kann. Ungeschälte Rübensamen keimen allerdings in solchem Substrate schlecht, geschälte schon etwas besser; daher wurden später junge, in Erdkästen im Freien herangezogene Rübenpflänzchen gewissermaßen als Stecklinge verwendet, indem die Wurzeln abgeschnitten und das Hypokotyl mit der Pinzette in die Agarmasse eingeschoben wurde. Die Rübenpflänzchen waren zuvor in stark strömendem Leitungswasser, dann in destilliertem Wasser, schließlich in sterilem Wasser gewaschen worden. Die Wurzel wurde mit in Alkohol sterilisiertem Messer entfernt und schnell mit steriler Pinzette in das bereitgehaltene Röhrchen eingeführt. Die Pflänzchen trieben in wenigen Tagen kräftige Wurzeln, welche bald die ganze Kuppe des Reagenzrohres durchzogen hatten. Der Blattapparat war üppig grün. Pilze traten selbst nach Wochen nicht auf. Aber Hauptbedingung ist, daß der Blattapparat in die Lage versetzt wird, kräftig zu assimilieren.

Fig. 52.



Apparat von *Schmidt*.
a = Wattebausch.
b = Reagenzrohr (Gasglühlichtzylinder).
c = Wattering.
d = Becherglas.
e, f = Sandschichte.
g = Zelloidinschicht

[1]) *W. Schmidt*, Zur Methodik von Infektionsversuchen von höheren Pflanzen. Zentralblatt f. Bakt. II, Bd. 25, S. 426 (1910).

Die wichtigsten Methoden zur Darstellung von Zellgranulationen in fixierten Objekten.

Von **R. Metzner**, Basel.

Dem Wunsche des Herrn Herausgebers zufolge sollen nachstehend die wichtigsten Methoden zur Darstellung von Zellgranulationen in fixierten Objekten beschrieben werden; die „vitalen" Färbungen sind ausgeschlossen und kommen in einem besonderen Kapitel zur Behandlung. Andrerseits müssen aber im folgenden diejenigen Verfahrungsweisen, die zur Beobachtung überlebender Zellen bzw. Zellstrukturen geeignet sind, in Kürze zur Darstellung gelangen, da eine Kontrolle der Fixationsbilder an Hand des frischen Objektes erfolgen sollte, soweit immer möglich. Die Schwierigkeiten sind hier allerdings oft nicht geringe, zuweilen sogar für ein und dasselbe Objekt unüberwindliche; doch kann man durch Heranziehung ähnlicher, besser bearbeitbarer Gebilde dieser Schwierigkeiten wenigstens teilweise Herr werden. Es erübrigt sich an dieser Stelle näher auf Details einzugehen, da jeweils solche Hinweise bei Besprechung der einzelnen Methoden gegeben werden sollen. Sehr beachtenswerte Darlegungen über die mikroskopische Beobachtung überlebender Objekte und die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln hat *Hardy*[1] gegeben; an gleicher Stelle finden sich auch des Autors ausführliche Angaben über die Wirkung gewisser, viel gebrauchter Reagenzien auf kolloidale Flüssigkeiten und auf tierische Zellen (vgl. hierüber unten).

Infolge der Beschränkung meiner Aufgabe auf die Darstellung der Methoden zur Granulafärbung in Drüsen bzw. in epithelialen Gebilden fallen die grundlegenden Untersuchungen *Ehrlichs*, welche ja zum ersten Male die Bedeutung der Zellgranula für den Stoffwechsel der Zellen aufzeigten, hier außer Betracht und ich beginne mit den *Altmann*schen Granulamethoden. In ihre Darstellung sollen eingeflochten werden die von mir selbst und von anderen Autoren angegebenen Modifikationen und Verbesserungen.

Fixierung.

An erster Stelle ist zu nennen die Fixierung in der Osmium-Kalibichromatmischung, gewöhnlich *Altmanns* Gemisch genannt, da dieses Rea-

---

[1]) *Hardy*, Journ. of Physiol. Vol. 24. p. 158 ff. (1899).

gens ein für den vorliegenden Zweck fast universelles Hilfsmittel darstellt, insofern es gestattet, „Granula" in fast sämtlichen Zellen zur Darstellung zu bringen.

Das **neutrale** Gemisch wird hergestellt aus gleichen Teilen einer 2½%igen Lösung von Kalibichromat und einer 2%igen Lösung von Osmiumtetroxid (OsO_4), gemeiniglich Osmiumsäure genannt. Die zu fixierenden Organstückchen müssen „lebendfrisch" eingelegt werden und es dürfen nur kleinste Stücke bzw. nur dünne Platten zur Verwendung kommen, da die Osmiumsäure bekanntermaßen sehr wenig tief eindringt.

Wohl zu beachten ist, daß nur frische Lösungen verwendet werden; auch soll das Volumen der Mischung etwa das 30—40fache des Volumens des verwendeten Organstückchens betragen. Die Fixation ist nach 24stündigem Verweilen in der Mischung vollendet, d. h. nach Ablauf dieser Zeit können die Stücke in Wasser gespült werden, ohne daß eine Quellung der Granula zu befürchten wäre. Längeres Verweilen (bis 48 Stunden) schadet nicht, dagegen gilt die Angabe einer folgenden Spülung in Wasser nicht ganz ausnahmslos, insofern gewisse Organe unter solcher Nachbehandlung eine Quellung bzw. Zerstörung der Granula zeigen. An erster Stelle sind hier die Granula der Schleimdrüsen zu nennen und es soll bei der Besprechung der zu ihrer Fixation geeigneten Methoden näher auf diese Verhältnisse eingegangen werden. Die Spülung wird in fließendem Wasser vorgenommen; je nach der Größe der Organstückchen genügen dazu 12—24 Stunden, doch sind für allerkleinste Partikel 6 Stunden vollauf ausreichend. Hierauf werden die Stückchen in destilliertem Wasser mehrmals hin und her geschwenkt und im erneuerten Aqua destill. mehrere Stunden belassen. Die Entwässerung kann sofort mit 95%igem Alkohol beginnen, doch fängt man aus Sparsamkeitsrücksichten mit schon einmal gebrauchtem, also etwas stärker wasserhaltigem Alkohol an, wechselt je nach der Größe der Stücke 2—3mal in Intervallen von ½—3 Stunden und führt darauf die Präparate in Alcoh. absol. über; in diesem sollen sie auch je nach Größe nur 15 Minuten bis 1½ Stunden verbleiben. Bei der Festsetzung der zur Entwässerung einzuhaltenden Zeit muß man vor allem Rücksicht nehmen auf die Beschaffenheit des fixierten Organstückes; konnte man bei der Präparation die bindegewebigen Teile nicht genügend entfernen oder ist die Verwendung von mit reichlichem Bindegewebe durchsetzten Organteilen überhaupt nicht zu umgehen, so ist das Entwässern auf die kürzeste, noch eben ausreichende Zeit zu beschränken. Denn nach Paraffineinbettung wird alles Bindegewebe hart und schlecht schneidbar, und nur die möglichste Abkürzung der Prozeduren der Entwässerung und Aufhellung kann hier ein wenig Besserung schaffen. Andrerseits läßt sich die Paraffineinbettung nicht umgehen, weil sie allein erlaubt, Schnitte von genügender Feinheit herzustellen, um bei guter Granulafärbung noch klare Bilder zu erhalten. Diese Beschränkung in der Wahl des Einbettungsmittels bildet einen nicht zu leugnenden Übelstand dieser Granulamethoden, denn er führt notwendigerweise auch zu einer Beschränkung in der Aus-

wahl der untersuchbaren Objekte, ganz abgesehen von den noch zu erwähnenden Beschränkungen in der Anwendbarkeit der Granulamethoden an und für sich.

Die Aufhellung der entwässerten Stücke bzw. ihre Durchtränkung mit einer für Alkohol sowohl als für Paraffin in jedem Verhältnis mischbaren Flüssigkeit kann entweder mit Xylol oder Zedernöl geschehen. Die Schneidfähigkeit ist manchmal etwas besser nach Behandlung mit Zedernöl; auf jeden Fall aber ist für beide Verfahren schnelles Arbeiten vonnöten, will man nicht spröde, für die Herstellung dünnster Schnitte unbrauchbare Präparate erhalten.

Es empfiehlt sich daher, das Aufhellungsmittel lieber mehrmals zu wechseln und die Stückchen nur kurze Zeit im Xylol oder Zedernöl zu belassen. Meist wird ein Aufenthalt von 2 Stunden genügen, mit zweimaligem Wechsel; für kleinste Organpartikel ist die Aufhellung schon nach $^1/_2$ Stunde vollendet. Zur Einbettung in Paraffin werden die in Zedernöl aufgehellten Präparate mit Petroläther abgespült, für 10—15 Minuten in ein Schälchen derselben Flüssigkeit verbracht und darauf in eine Mischung von Paraffin (45—50° C Schmelzpunkt) und Petroläther aa. Die Xylolpräparate kommen dementsprechend in eine Paraffinxylolmischung; die Schälchen mit diesen Mischungen kann man mit Vorteil auf den Thermostaten stellen, der zur Einbettung dient. In diesem Falle macht man die Mischungen am besten so, daß man in ein mit dem Aufhellungsmittel beschicktes Schälchen so viel Paraffin einträgt, als eben noch gelöst werden kann. Nach 1—2 Stunden — bei kleinsten Stücken nach 15—20 Minuten — überträgt man die Präparate in die offenen, aber sorgfältig vor Staub geschützten Näpfchen des Thermostaten mit Paraffin von 45° C Schmelzpunkt; je nach Größe kommen dieselben 2—4 Stunden später für $^1/_2$ Stunde in Paraffin von 56—58° C Schmelzpunkt und werden dann in gleiches Paraffin eingebettet. Die Einbettung nehme ich heute noch nach der bei *Altmann* geübten Weise vor: Kleine flache, den Petrischalen ähnliche Glasschälchen, am oberen Rande mit etwas größerem Durchmesser als am Boden, werden mit einer Spur Glyzerin ausgerieben, darauf mit geschmolzenem Paraffin so weit als möglich gefüllt und nun gewartet, bis auf leichtes Anblasen am Rande ein schmalster Erstarrungsstreifen erscheint. Jetzt trägt man rasch, doch unter Vermeidung von Luftblasen, die Präparate in das Schälchen ein; es empfiehlt sich, nur wenige zu nehmen, zumal bei geringer Übung, da sonst das Anhängen von Luftblasen kaum zu vermeiden und auch die Übersicht infolge Erstarrens des Paraffins erschwert wird. Immerhin kann man mit einer heißen Nadel etwa anhängende Luftblasen ohne Schwierigkeit entfernen. Es ist selbstverständlich, daß man diese Manipulationen so rasch als irgend möglich ausführen muß. Sobald sich eine dünne Schicht erstarrten Paraffins an der Oberfläche gebildet hat, welche ein Hantieren mit dem Schälchen gestattet, überträgt man es in ein größeres Becken mit kaltem Wasser; hier läßt man es schwimmen, bis das Glasschälchen sich vom Paraffinscheibchen loslöst und niedersinkt.

Eine Modifikation der *Altmann*schen Osmiumkalibichromatmethode hat *Schridde*[1]) angegeben; sie umgeht die direkte OsO_4-Fixierung und gestattet infolge davon das Einlegen größerer Stücke (bis 1 *cm* Seitenlänge). Die „lebendfrischen" Präparate kommen in ein auf 35° C erwärmtes Gemisch von 1 Vol. 40%iges Formaldehyd (sogenanntes konzentriertes Formol), 9 Vol. *Müller*scher Lösung für 24 Stunden, werden dann 1—2 Tage in reiner *Müller*scher Flüssigkeit nachgehärtet und dann, wie folgt, gebeizt. Man zerschneidet nach 24stündiger Wässerung im fließenden Strome die Objekte in ca. 2 *mm* dicke Scheiben, legt sie 6 Stunden lang in destilliertes Wasser und bringt sie dann für 24 Stunden in eine 1%ige OsO_4-Lösung bei Lichtabschluß; es folgt dann wieder eine Spülung in fließendem Wasser für 12 Stunden und Nachhärtung in steigendem Alkohol und schließlich Alkoholchloroform sowie Chloroform. Bis hierher sollen die Präparate im Dunkeln bleiben. Die Einbettung erfolgt — durch Chloroformparaffin hindurch — in Paraffin von 58° Schmelzpunkt. Nach *Schriddes* Angaben hat sich die Methode auch für Blut- und Gewebsausstrichpräparate (*Ehrlichs* Verfahren) bewährt. Die Fixation in Formol-Müller soll hier 12 Stunden, die Nachhärtung in Müller 12 Stunden und die Osmiumbeizung 30—60 Minuten dauern. Nach meinen eigenen, allerdings nicht sehr umfangreichen Erfahrungen ist die *Altmann*sche Methode in der Ausführung des Erfinders vorzuziehen, da die Erhaltung der Granulastrukturen hiermit eine bessere ist; es ist dies verständlich, wenn man die Eigenschaft des Formols, Eiweißstoffe, wenn auch unvollständig, primär zu fällen, im Auge behält. Es steht somit dem Osmiumtetroxyd nach, das ja den Untersuchungen von *Bethe* und *Mönckeberg*[2]) zufolge Eiweißlösungen bei genügend langer Einwirkung derart verändert, daß dieselben vermittelst Alkohol entwässert werden können, ohne jetzt die der primären Alkoholfixierung eigentümliche Fällung zu erleiden. Man muß diesen Untersuchungen gemäß annehmen, daß die Protoplasmaeinschlüsse (Granula z. B.), aus Eiweißstoffen und verwandten Körpern bestehend, durch längere — 24stündige — Einwirkung von OsO_4 der nachfolgenden Entwässerung gegenüber besser ihre Form konservieren werden, als nach primärer Alkoholfixierung oder nach Fixierung mit primär fällenden Reagenzien. (Über das Schneiden und Färben der Präparate siehe unten.)

Wie nun die direkte Vergleichung frischer, überlebender Präparate lehrt, werden durch das vorstehend angegebene Verfahren tatsächlich die granulären Protoplasmaeinschlüsse der meisten Zellen konserviert, für einige derselben bedarf es jedoch gewisser Modifikationen, um gute oder wenigstens leidliche Resultate zu erzielen. Hier sind an erster Stelle die Granula der Schleim- und der Schleimspeicheldrüsen zu nennen. *J. P. Langley*[3])

[1]) *Schridde*, *Merkel-Bonnets* Anat. Hefte. H. 85/86 (1905).

[2]) *Bethe* und *Mönckeberg*, Arch. f. mikrosk. Anat. Bd. **54** (1899).

[3]) *J. P. Langley*, Proc. R. Soc. Vol. **40**. p. 342 (1886) u. Journ. of Physiol. Vol. **10**. p. 423 (1889).

beobachtete, daß Osmiumlösungen von 0·5—2% die Granula der Schleimdrüsen schwellen machten; die Körner wurden dabei immer undeutlicher und bei Vorhandensein von Osmiumlösung im Überschuß verschwanden sie, indem sie in Lösung gingen. Zugleich entstand durch dieses Schwellen der Granula ein feines Netzwerk, das „charakteristische" Schleimdrüsennetzwerk der Autoren. Das gleiche Netzwerk erhält man in Präparaten von Schleimspeicheldrüsen nach Fixation in *Altmanns* OsO_4-Kalibichromatgemisch, wie ein Blick auf Taf. 28 der „Elementarorganismen" zeigt; die Schleimzellen der dort abgebildeten Gl. submaxillaris weisen ein leeres Maschenwerk auf, dagegen sind die Granula der „Halbmonde" einigermaßen erhalten. Es wird später noch im Zusammenhange auf diese Dinge zurückzukommen sein. Von der Überlegung ausgehend, daß der Wassergehalt der Osmiumlösungen auf die Granula der Schleimdrüsen zerstörend wirke, arbeitete *Langley* mit Erfolg das nachstehende Verfahren zu ihrer Konservierung aus. Kleinste Stücke der zu fixierenden Drüse werden in Osmiumdampf aufgehängt, zum mindestens 12 Stunden lang, doch schadet längeres Verweilen nicht, ist im Gegenteil für die Fixierung der Granula förderlich. Für die Nachbehandlung gibt *Langley* an: Abwaschen der Stücke in Wasser für wenige Minuten, 30%iger und 50%iger Alkohol je 15 Minuten, 75%iger und 95%iger Alkohol je $^1/_2$ Stunde, darauf 1—2 Stunden in Alcoh. absol., $^1/_2$—1 Stunde in Benzol und dann Einbetten in hartes Paraffin. Ich habe die Methode auch, wie selbstverständlich, mit Xylol- oder Zedernölaufhellung bewährt gefunden, so daß ein Abgehen von gewohnten Verfassungsweisen nicht nötig; dagegen ist unbedingt festzuhalten an einem kürzesten Abspülen in Wasser und Nichtüberschreiten der Verweildauer in 30%igem und 50%igem Alkohol. Denn die Schleimgranula sind auch nach langer Osmiumfixierung noch etwas quellbar in Wasser bzw. dünnem Alkohol; dies gilt, um es hier vorauszunehmen, auch für die in Osmiumkochsalzlösungen fixierten Schleimdrüsen (Färbung siehe später). Eine der *Langley*schen verwandte Methode habe ich[1] angegeben, die sich, mit geringen Modifikationen in bezug auf ClNa-Konzentration, auch auf andere Drüsen anwenden läßt. Die quellende Wirkung der wässerigen Osmiumlösungen vermied ich, indem ich das OsO_4 in 2—3%igen ClNa-Lösungen auflöste; in den meisten Fällen ist eine 2%ige ClNa-Lösung verwendbar und sie ist einer 3%igen als Solvens entschieden vorzuziehen, da sie die unvermeidliche Deformation der noch nicht fixierten Gewebe durch Wasserentziehung in geringerem Grade bewirkt. Es sei gleich hier bemerkt, daß diese Deformierung sich vor allem in dem Sichtbarwerden interzellulärer Lücken geltend macht, die von Protoplasmabrücken durchsetzt werden; weiterhin in der Verbreiterung der interazinären bzw. interalveolären Gewebspartien, zumal bei Drüsen von neugeborenen Tieren oder von Föten, gerade Objekten, die sich wegen der guten Fixierbarkeit der Granula und wegen der großen Übersichtlichkeit ihrer Texturverhältnisse

---

[1]) Vgl. *Nagels* Handb. d. Physiol. II. Bd. 2. S. 903 (1906/07).

ganz besonders zu Drüsenstudien eignen.[1] Der Gang der Methode ist folgender: Die kleinsten, lebendfrischen Stücke kommen für 24 Stunden in eine Mischung von 3 Vol. 5%iger OsO_4-Lösung (bereitet mit 2%iger eventuell 3%iger ClNa-Lösung) und 1 Vol. kaltgesättigter wässeriger Kalibichromatlösung. Darauf werden sie in fließender 2%iger ClNa-Lösung gespült, da auch hier die unter dem Mikroskop vorgenommene Untersuchung dünnster Schnitte mir gezeigt hat, daß die Granula so fixierter Schleimdrüsen bei längerer Wassereinwirkung sich verändern und andrerseits ein nur kurzes Abspülen mit Wasser die Färbbarkeit nach mancher Richtung hin beeinträchtigt. Die Spülung soll je nach der Größe der Stücke — an und für sich kommen ja nur kleinste Partikel bzw. für Übersichtspräparate nur dünne Platten in Betracht — 2—4 Stunden dauern; darauf überträgt man die Objekte in 90%igen Alkohol und wechselt diesen so lange, bis der letztverwendete mit Silbernitrat keine Cl-Reaktion mehr zeigt, selbstverständlich kann man bei diesem Wechsel mit der Alkoholkonzentration zugleich steigen. Nur ist darauf zu achten, daß die Alkoholbehandlung nicht länger als 3—4, höchstens 5 Stunden dauere, da sonst die Präparate zu hart werden; man tut daher gut, Stücke, die für eine rasche Salzauslaugung zu groß erscheinen, vor dem Einbringen in den Alkohol mit scharfem Rasiermesser zu zerschneiden. Die Einbettung erfolgt dann wie oben.

Nebenbei sei erwähnt, daß die Fixierung in ClNa-Osmiummischungen nicht nur für den speziellen Fall der Darstellung von Granulastrukturen in Schleimdrüsen brauchbar ist, sondern daß sie auch sonst in mancher Hinsicht schöne Präparate liefert. Vor einer Reihe von Jahren[2] habe ich zur Darstellung des granulären Aufbaues der Chromatinschleifen bei der Kernteilung, zum Studium der feineren Strukturdetails bei Flagellaten, die folgende Methode angegeben, welche aber auch in schönster Weise unter anderen die elastischen Fasern mit Fuchsinfärbung (siehe unten) — eventuell noch mit Kontrastfärbung der glatten Muskeln, drüsiger Elemente etc. durch Toluidinblau — in prachtvoller Weise darstellt; so z. B. an Gefäßen, an letzteren, zumal an Lymphgefäßen, auch die Klappen mit ihrem Überzug von Endothel. Die Präparate (z. B. für Kernstrukturen: Hoden von Salamandra macul.) kommen lebendfrisch in eine Mischung von 7 Vol. 5%iger OsO_4-Lösung (mit $1\frac{1}{2}$%iger ClNa-Lösung bereitet) und 1 Vol. gesättigter Kalibichromatlösung; zu 12 cm^3 Mischung werden 4—5 guttae rauchender Salpetersäure gefügt und die Organstückchen 15—20 Minuten darin belassen. Für 24 Stunden kommen sie dann in die gleiche Osmiumkalibichromatmischung ohne Säurezusatz; Wässern in fließendem Wasser, destilliertem Wasser, steigender Alkohol und Einbettung wie oben.

---

[1]) Siehe darüber meine Mitteilungen in *Nagels* Handb. d. Physiol. II. Bd. 2. (1906/07); Verhandl. d. Naturf. Gesellsch. Basel. **20**. H. 1 (1908).

[2]) Siehe Arch. f. (Anat. u.) Phys. (1894) und Zeitschr. f. wissenschaftl. Zool. Bd. **70** (1901).

Schneiden der Präparate und Aufkleben der Schnitte.

Die meist in außerordentlicher Dichte in das Zellprotoplasma eingelagerten Granula, ihre mit den unten zu schildernden Methoden bewirkte intensive Färbung — der sich eventuell noch eine Tingierung des intergranulären Plasmas anschließt — machen eine Zerlegung der Organstücke in allerdünnste Schnitte unbedingt notwendig, will anders man sich nicht der Vorteile begeben, welche in der Färbbarkeit fast des gesamten Zellinhaltes durch diese Fixationsmethoden gegeben sind. Die Herstellung solcher, nicht über 2·5 μ, am besten nur 1½—2 μ dicker Schnitte erfordert Übung und, soweit lückenlose Serien so dünner Schnitte in Betracht kommen, auch viel Geduld. Denn mit den heutigen technischen Hilfsmitteln ist es ausgeschlossen, zur Herstellung solcher Serien die „Bänderschneidmethoden" anzuwenden; man ist durchaus darauf angewiesen, Schnitt für Schnitt einzeln vom Messer abzuheben und der Reihe nach auf den Objektträger aufzulegen. Was nun — um auf einzelnes einzutreten — die Schnittdicke anlangt, so muß man von vornherein darauf verzichten, dieselbe „genau" anzugeben. Denn auch die bestgearbeiteten Mikrotome lassen eine Spielbreite von ½—¾ μ zu, die Ursachen dafür können hier nicht aufgezählt werden. Es sei nur an die Notwendigkeit einer wenn auch allerdünnsten Schicht eines Schmiermittels, an die unstarre, elastische Beschaffenheit des Paraffins erinnert. Wer geübt ist, bemerkt leicht, daß die Schnitte ungleich dick werden, wenn man jedesmal die Zahnscheibe des Mikrotoms beispielsweise für 2 μ dreht und daß die Dickendifferenz im gewählten Beispiel sich um ½—¾ μ bewegt, also relativ sehr bedeutend ist. Es wechseln immer dünnere mit dickeren Schnitten in großer Regelmäßigkeit ab. In dieser Tatsache liegt auch die Möglichkeit einer, wenigstens annähernden Korrektur. Hat man sich für ein bestimmtes Organ, für eine bestimmte Paraffinsorte und für eine gewisse Zimmertemperatur — die überhaupt nie über 16—17° C betragen sollte — mit Hilfe einiger Probeschnitte von dem Umfang des Dickenfehlers ein Bild gemacht, so kann man unschwer die jedesmalige Drehung an der Scheibe um so viel kleiner oder größer machen, daß eine annähernde Gleichmäßigkeit erreicht wird. Dieser Kunstgriff wird in seiner Ausführung erleichtert durch eine, vor die Hauptscheibe vorgeschaltete kleinere Scheibe mit einer Teilung in Bruchteile eines Mikron. Die Achse dieser kleineren Scheibe trägt einen Triebkranz von 20 Zähnen gegen die 200 Zähne der Hauptscheibe; jede Umdrehung der ersteren rückt also die letztere um $1/_{10}$ ihres Umfanges vor, oder, da jeder Teilstrich der kleinen Scheibe bei den *Schanze*schen Mikrotomen, an denen *Altmann* seinerzeit diese Vorrichtung anbringen ließ[1]), 1 Mikron entspricht, so kann man bei geeigneten Objekten Schnittdicken von ½ Mikron noch recht gut in an-

[1]) Siehe die Abbildung eines solchen *Schanze*schen Mikrotoms in *Altmanns* Elementarorganismen. S. 25. Fig. 2.

nähernd gleichmäßiger Weise erzielen. Aber selbst unter Anwendung dieses Kunstgriffes und bei größter Übung wird man niemals die Dicke eines Schnittes bis auf $^1/_4$ eines Mikrons genau angeben können; wo es nötig wird — wie bei Angaben über die Größe von Zellen oder Zellbestandteilen —, aus Serienschnitten Größenverhältnisse zu berechnen, tut man immer gut, sich nur auf die Angabe der Gesamtdicke aller in Betracht kommenden Schnitte zu beschränken und daraus den Größenwert annähernd zu berechnen. Ich habe mich von jeher darauf beschränkt, meine Serien dünnster Schnitte zu bezeichnen: ... Schnitte = ... Mikren. —

Das Aufkleben geschieht am besten mittelst 40%igem Alkohol: läßt man mit feinem Pinsel die Flüssigkeit in mittelgroßem Tropfen unter die einzelnen Schnitte laufen, so wird man bald bemerken, daß dieselben sich dabei auch vorzüglich strecken; allerdings so rasch und mit relativ so großer Kraft, daß bei Schnitten von $1^1/_2$ μ an abwärts sehr leicht Zerreißung eintritt. Übung läßt aber auch bei solchen dünnsten, gar nicht selten benötigten Schnitten, durch vorsichtiges Zufließenlassen kleinster Tropfen des 40%igen Alkohols eine zufriedenstellende Streckung erreichen. Da nun zum Strecken der Schnitte für jeden derselben eine gewisse Menge von Alkohol auf den Objektträger gebracht werden muß, die sich nach und nach ansammelt, und da man weiterhin gegen ein dadurch hervorgerufenes „Schwimmen" der so leicht zerreißlichen Schnitte nur vorsichtig mit feinsten Pinseln ankämpfen kann, so empfiehlt es sich, die Zahl der auf einen Objektträger montierten Schnitte nicht zu groß zu nehmen; 25—30 kann man noch gut, 40—50 schon recht schwer bewältigen. Nach vollendeter Streckung wischt man vorsichtig den überschüssigen Alkohol um das Feld der Schnitte herum ab und bringt den Objektträger in einen auf 45° C gehaltenen Thermostaten, wo sie verbleiben, bis sie gut angetrocknet sind. Dies ist nach 36—48 Stunden der Fall, und zwar auch für Färbungen, bei denen zwischen dem Aufgeben von Wasser und Alkohol gewechselt wird; immerhin ist es ratsam, den Aufenthalt im Thermostaten zu verlängern, wenn bei der Färbung dieser Wechsel der Behandlung mit wässerigen und alkoholischen Flüssigkeiten mehrmals wiederholt wird. Es ist ohne weiteres klar, daß trotz langdauerndem Antrocknen doch die Schnitte von solchen Präparaten wegschwimmen werden, die in Xylol, in Alkohol und in Wasser lösliche Substanzen enthalten; auch Schnitte mit viel osmiertem Fett haften sehr schlecht. Für solche Fälle, zumal die letzterwähnten, erreicht man ein besseres Haften mit folgender, von *Altmann* ausgearbeiteter Methode. Die Objektträger werden mit Traumaticin (die käufliche Lösung im Verhältnis 1:25 mit Chloroform verdünnt) übergossen, abgetropft und lufttrocken gemacht. Nach guter Trocknung erhitzt man sie über der Bunsenflamme, bis der nach einiger Zeit auftretende angenehme Geruch deutlich wahrnehmbar wird. Die auf solche Weise mit einer dünnen Kautschukschicht überzogenen Objektträger können lange in brauchbarem Zustande aufbewahrt werden. Zum Aufkleben von Paraffinschnitten auf ihnen bedient man sich folgender Lösung: 2 *g* Schieß-

baumwolle werden in 50 cm^3 Azeton gelöst; 5 cm^3 der Lösung mit 20 cm^3 Alcohol. absol. verdünnt. Die mit dieser Flüssigkeit angepinselten Schnitte preßt man mit Fließpapier unter starkem Drucke an: sie halten dann meist alle Manipulationen des Färbens etc. aus. Da sie dabei aber nicht gestreckt werden, so entsteht die oft gar nicht oder nur unter großem Mühaufwand zu bewältigende Aufgabe, schon beim Schneiden für ein möglichst glattes Abkommen der Schnitte vom Messer zu sorgen. Ein Strecken der Schnitte mit Hilfe von warmem Wasser auf mit Eiweißglyzerin überzogenem Objektträger, wie es *Schridde* empfohlen hat (l. c. 05, *a*), ist für lückenlose Serien allerdünnster Schnitte etwas riskant; es reißt zu leicht bei mehrmaligem Übertragen einer oder der andere ein.

Zur Untersuchung der in so mancher Hinsicht interessanten, an den Granulis sich vollziehenden Fettumsetzungen sind die in *Altmanns* Gemisch fixierten Präparate ohne weitere Färbung etc. zu brauchen, sei es, daß man die Sekretionsvorgänge an den Hauttalgdrüsen (Anal- und Präputialdrüsen, Bürzeldrüsen) studieren oder die von mir (l. c. 1890) beschriebenen Fetteinlagerungen im Unterhautfettgewebe neugeborener Katzen und Hunde verfolgen will. Die aufgeklebten Schnitte werden so rasch als möglich durch Xylol vom Paraffin befreit, dieses durch Paraff. liquidum verdrängt, der Überschuß des letzteren sorgfältig abgewischt und ein Deckglas darauf gelegt. Umrandet man dieses mit Schellackfirnis, so kann man die Präparate beliebig lange unverändert aufbewahren. Der gegenüber Kanadabalsam oder Dammar etwas niedrigere Brechungsindex des Paraff. liquid. vermindert allerdings etwas die Möglichkeit, allerfeinste Details zu erkennen, doch wird dieser Nachteil reichlich aufgewogen durch den Vorteil, daß das Paraff. liquid. auch die empfindlichsten Osmiumschwärzungen — soweit sie nach der Einbettung sich in den Präparaten noch vorfinden —, konserviert. Allerdings ist dies für Fettsubstanzen in den ersten Stadien der Assimilation, vor allem für Fettlezithingemische nicht der Fall; hier muß man die Untersuchung des Präparats nach dem Auswaschen vornehmen, und zwar entweder an Zupfpräparaten oder an Gefrierschnitten, die man in Glyzerin untersucht. Einige nähere Angaben folgen unten an Hand von Beispielen.

Färben.

Für die Färbung der Zelleib- oder Protoplasmagranula kommt als universelle Methode die *Altmann*sche Anilin-Säurefuchsin-Pikrinfärbung in Betracht. Die Schnitte werden durch Übergießen des Objektträgers mit Xylol vom Paraffin befreit, das Xylol mittelst 95%igem Alkohol verdrängt, letzterer rasch so weit abgewischt, daß er nur noch über den Schnitten in dünner Schicht steht und nun über dieses Feld die Farblösung in hoher Schicht übergegossen. Die zur Färbung benützte Anilinwasser-Säurefuchsinlösung bereitet man wie folgt: 20 *g* Säurefuchsin[1]) werden in 100 cm^3

[1]) Bei der Wahl des Säurefuchsins achte man auf ein „gelbstichiges" Präparat, d. h. ein solches, das beim Zusatz von Alkali (NaOH) zu einer mäßig konzentrierten Lösung

einer kaltgesättigten und filtrierten Lösung von Anilin. puriss. eingetragen und nach öfterem Umschütteln filtriert. (Die Farblösung ist ziemlich haltbar, jedoch nicht unbegrenzt.) Der Objektträger wird nun über einem Mikrobrenner langsam erwärmt, bis er sich auf dem Daumenballen „handwarm" anfühlt und die Farblösung dampft. Man läßt nun langsam erkalten, kann aber, falls eine besonders intensive Färbung erwünscht ist oder falls man das Präparat als ein schwer färbbares kennt, das Erwärmen wiederholen bzw. den Objektträger mit der erhitzten Farblösung für einige Zeit in den Thermostaten bringen. Von dem erkalteten Objektträger wischt man die Farblösung um das Präparatfeld herum sorgfältig ab, vor allem etwa angetrocknete Farbstoffränder und beginnt jetzt die Differenzierung mit Pikrinalkohol. Nach meinen Erfahrungen [1] ist es vorteilhaft, zwei Konzentrationen von diesem Reagenz vorrätig zu halten: Lösung I: zu 1 Vol. gesättigter Pikrinsäurelösung (in Alcoh. absolut.) fügt man 4 Vol. 20%igen Alkohol; Lösung II: zu 1 Vol. gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung fügt man 7 Vol. 20%igen Alkohol. Mit der Lösung I spült man den Rest des Farbstoffes vom Objektträger herunter, gießt dann neue Lösung auf und beobachtet unter stetem Hin- und Herschwenken die Schnitte, bis diese einen gelblich-roten Farbenton zeigen. Dann ist gemeiniglich die Reaktion beendet, d. h. alle färbbaren Granula des Zellprotoplasmas sind rot gefärbt, die „reifen" Sekretgranula sind farblos oder, wie die Kerne und das Bindegewebe, gelbgrau; das intergranuläre Netz, die basalen und perinukleären Protoplasmapartien zeigen ebenfalls den Fuchsinton. Nun wird rasch die Pikrinsäurelösung mit Alkohol abgespült und ein paarmal mit Alkohol nachgewaschen, ehe man Xylol darauf bringt; die Präparate werden dadurch entschieden haltbarer. Jetzt wird mit Alcoh. absol. und dann sofort mit Xylol übergossen, wobei eine unvollständige Entwässerung sich durch weiße, wolkige Trübung sofort dokumentiert. Das Übergießen mit Alkohol ist dann zu wiederholen. Man schließt zweckmäßig in Xyloldammar ein. Das vorstehend geschilderte Differenzierungsverfahren gibt im Sommer oder im gut geheizten Zimmer vorzügliche Resultate, und zwar in wenigen Minuten, ein Erwärmen des Objektträgers ist unter diesen Umständen unnötig; wohl aber bei niedriger Zimmertemperatur. Am besten nimmt man das Erwärmen im Thermostaten oder auf der Platte des Paraffinofens vor. Um sich vor zu weitgehender Differenzierung zu schützen — was namentlich bei mangelnder Übung leicht geschieht —, benütze man hierzu die Lösung II und kontrolliere das Fortschreiten des Vorganges unter dem Mikroskop. Zu dem Ende nimmt man von Zeit zu Zeit den Objektträger vom Ofen, spült, wie oben, mit 95%igem und mit absolutem Alkohol ab, gibt Xylol nebst Deckglas darauf und sieht nach, ob obiges Bild erreicht ist. Liegen jedoch

durch einen gelben Ton in Farblosigkeit übergeht; die „blaustichigen" Präparate geben weniger schöne Färbungen. Ein von *Dahl & Co.* in Barmen bezogenes Präparat gab und gibt mir bis dato sehr gute Resultate (s. a. *Metzner*, l. c. oben).

[1]) Siehe *Metzner*, Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. **70**. S. 301 (1901).

die Granula noch nicht isoliert und finden sich noch diffuse rote Farbflecken, so wiederholt man die Differenzierung, und zwar wiederum mit Lösung II, zumal wenn nur noch geringe Unterschiede zu beseitigen sind. Im letzteren Falle tut man gut, die Restdifferenzierung ohne Erwärmen auszuführen. Wurde oben erwähnt, daß die „reifen" Sekretgranula in grauem Tone, alle fuchsinophilen Granula dagegen rot erscheinen, so ist hier schon kurz auf Differenzen der Farbnuance hinzuweisen, die vor allem in den Schleimspeicheldrüsen und in den Übergangsstadien solcher in Eiweißdrüsen auftreten (s. u.); desgleichen auf Nuancierungen der Granula von Hellrot durch Purpurtöne bis zu Schwarzrot, wie sie *Schridde* mit der von ihm angegebenen und oben beschriebenen Modifikation der *Altmann*schen Osmiumkalibichromatfixation und Färbung erhalten hat. Diese Nuancierungen sollen nach des Autors Beschreibung vornehmlich in Blutausstrichpräparaten deutlich hervortreten und sich auch auf den Kern erstrecken.

Die Details der hauptsächlich für die pathologische Histologie bedeutsamen Färbungsnuancen müssen bei *Schridde* selbst nachgesehen werden, hier sei nur angeführt, daß nach des Autors Angaben „die Körner der Belegzellen violettrot, die der Hauptzellen rotbraun, die der eosinophilen Zellen schwarzrot, die der Plasmazellen ziegelrot, die der neutrophilen Leukozyten bräunlichrot erscheinen, während die Körnelungen der Mastzellen kein Rot aufweisen, sondern einen grauschwarzen Ton besitzen" (l. c. S. 700). Es wäre dazu noch zu bemerken, daß auch die fuchsinophilen Granulationen der Zellen, wie sie *Altmanns* Verfahren dargestellt, nicht überall ganz gleiche Farbnuance besitzen, jedoch kommt eine so weitgehende Farbabstufung wie bei *Schriddes* Methode nie vor.

Die Färbung der Schleimzellengranula läßt sich weder nach Osmiumdampffixierung noch nach der mit Os-ClNa-Mischung durch Säurefuchsin in befriedigender Weise ausführen; *Hardy* und *Langley* verwendeten dazu mit Erfolg Methylenblau: die „reifen", zur Ausstoßung bestimmten Granula färben sich damit metachromatisch violett bis blauviolett, die noch nicht vollreifen Schleimkörner in einem satten Opakblau; die kleinen Körnchen in den basalen Zellpartien erhalten einen grünblauen Ton, indes das intergranuläre und basale Protoplasma rein grün gefärbt wird. Reine Eiweißgranula nehmen mit dieser und der unten zu schildernden Färbung niemals einen blauen oder bläulichen Ton an, sondern erscheinen graugrün oder grüngelb. Letzteren Farbton nimmt auch das interazinäre bzw. interalveoläre Gewebe an.

Ich selbst[1]) erhielt sehr haltbare Präparate von großer Schönheit und gut differenzierter Färbung der verschiedenen Zellbestandteile vermittelst Toluidinblau mit vorgängiger Beizung durch Eisenalaun; die metachromatischen Töne sind von gleicher Art wie bei der Methylenblaufärbung, dabei gegen Alkohol resistent und gestatten somit auch das Aufhellen und

[1]) l. c.

Einschließen der Präparate in Balsam. Die sehr dünnen Schnitte von Schleimdrüsen — wie oben beschrieben mit OsClNa-Kalibichromatmischungen fixiert — werden mit Xylol vom Paraffin befreit, das Xylol durch Alkohol entfernt und nach Übergießen mit sehr verdünntem Alkohol, mit wässeriger Eisenalaunlösung 15 Minuten — eventuell auch länger, im Notfall bis zu 2 Tagen — gebeizt, darauf mit Wasser abgespült und dann der Objektträger mit einer dünnen oder mäßig konzentrierten Lösung von Toluidinblau überschichtet. Man differenziert nach 10—20 Minuten mit 50%igem Alkohol, bis keine Farbwolken mehr abgehen, entwässert rasch mit alcoh. absol., hellt mit Xylol auf und montiert in Xyloldammar oder Kanadabalsam. Muß man beim Färben von Serien befürchten, daß durch Auflösen von Präparatteilen im Wasser einzelne Schnitte fortschwimmen, oder hat man Präparate unter der Hand, deren Granula noch etwas quellbar in Wasser sind, so kann mit Vorteil eine 24—48stündige alkoholische Eisenalaunbeize und nachfolgende Färbung in alkoholischer Toluidinblaulösung angewendet werden. Wenn oben erwähnt wurde, daß die Eisenalaun-Toluidinblaufärbung die gleichen metachromatischen Abtönungen gibt, wie die Methylenblaufärbung, so ist doch immer zu bedenken, daß die obige Schilderung genau genommen nur gilt für die Untersuchung in der verdünnten Farblösung; durch die Entwässerung, Aufhellung und den Balsameinschluß geht der rein violette Ton in ein Blau mit leichtem Violettstich über.

Ein weiterer Vorteil der von mir angegebenen Schleimdrüsen- (inklusive Becherzellen-) Fixierung liegt auch in der Möglichkeit, verschiedene Färbungen an solchen Präparaten vornehmen zu können. Das intergranuläre Protoplasma solcher Präparate färbt sich sehr gut mit Säurefuchsin-Pikrin oder mit Eisenalaun-Hämatoxylin nach *M. Heidenhain*. Ein weiterer Vorzug dieser Fixationsmethode ist zu erblicken in der Möglichkeit, auch andere Objekte, als Schleimzellen, damit zu fixieren und Granula- bzw. Protoplasmafärbungen der verschiedensten Art daran vorzunehmen. Die von mir entdeckte[1] Umwandlung der Katzenparotis aus einem von der Anlage an bis zur Geburt als Schleimdrüse charakterisierten Organ durch ein Stadium einer aus Schleimzellen und serösen Zellen gemischten Drüse hindurch in eine reine Eiweißdrüse (hie und da mit eingesprengten Schleimazinis versehen) läßt sich sowohl an den fötalen als an den post partum gewonnenen Drüschen nach 2%iger ClNaOsO$_4$-Fixierung auf allen Stufen dieser in ca. 2 Monaten beendeten Umwandlung verfolgen. Man studiert sie am besten vermittelst Serienreihen von je 15—20 Schnitten (a $2^1/_4$—$2^1/_2$ μ im Mittel), die man abwechselnd mit Eisenalaun-Toluidinblau und mit Säurefuchsin-Pikrinalkohol färbt. Sehr hübsch ist auch am gleichen Objekt der Einfluß einer Wasserspülung auf die Schleimgranula mit Osmium fixierter Organe zu studieren. Denn von den Umwandlungsstadien der Schleimzellen liefern auch Präparate nach *Altmann*-Fixation noch leidliche Bilder, wenn man sie in 2%iger ClNa-

[1] Le *Nagels* Handb. u. Verh. d. Nat. Ges. Basel. **20** (1908).

Lösung spült; nach Wasserspülung jedoch sind sie unbrauchbar. Sehr gut verwendbar ist die OsO_4 ClNa-Methode auch zu farbiger Darstellung „reifer" Sekretgranula in serösen Drüsen, die ja, wie oben dargelegt, mit *Altmanns* Fuchsinfärbung bei guter Differenzierung die Farbe nicht festhalten. Man bedient sich dazu in 1½%iger ClNa OsO_4-Kalibichromat mit HNO_3-Zusatz fixierter Präparate und färbt dünnste Schnitte davon mit der mir von *E. Knoche*[1]) angegebenen, nach Analogie der *van Gieson*-schen ausgebildeten Methode: I. Safranin nach *Flemming* 12—24 Stunden; II. Abspülen in Wasser; III. für kurze Zeit Überschichten mit 96%igem Alkohol und darnach IV. mit einer Mischung von *a)* absolutem Alkohol 10 *cm*³, *b)* gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung gutt. 15—25, *c)* wässeriger Methylenblaulösung gutt. 4—8; damit färben 20 Sekunden bis 1½ Minuten (Lösung vor dem Färben filtrieren!); V. kurz 96%iger und dann absoluter Alkohol; VI. Xylol und Einschließen in Dammar oder Kanadabalsam. Mit dieser Methode erscheinen z. B. in Schnitten der tätigen Katzenparotis die Granula sämtlich rot gefärbt, die intergranuläre Substanz im gelben Pikrinton, dazwischen aber allerfeinste blaugraue Linien. Daß diese zarten Linien intrazellulärem Sekret entsprechen, erhellt aus dem in gleichem Farbentone erscheinenden Sekret der Gänge, dessen Zusammenhang mit den intrazellulären Massen man rückwärts verfolgend deutlich erkennt, zumal wenn man gute lückenlose Serien untersucht.[2])

Darstellung der Kerngranula.

Es ist im höchsten Grade zu bedauern, daß *Altmann* die von ihm ausgearbeiteten Methoden zur Darstellung der granulären Struktur des Zellkerns nur bruckstückweise veröffentlicht hat. Denn die in seinem Hauptwerk, den „Elementarorganismen", veröffentlichten Bilder (z. B. Taf. VI.: Rote Blutkörperchen von Proteus anguineus, Fig. 3 und 4), welche vollkommen naturgetreue Darstellungen der Präparate darstellen, sind von so großer Schönheit und erinnern so frappant an das, was man in den Kernen überlebender Zellen günstiger pflanzlicher und tierischer Objekte sehen kann, daß man es nur bedauern muß, die Vorschriften des Autors nicht vollkommen zu besitzen.

An erster Stelle ist zu nennen die Methode des Gefrierenlassens der Organe oder Organstücke und des Trocknens derselben unterhalb der kritischen Temperatur. An erster Stelle deshalb, weil sie eine universelle ist, insofern in den mit ihr gewonnenen Präparaten sowohl die Granula des Zelleibes als die des Zellkerns zur Darstellung gebracht werden können. Als „kritische Temperatur" bezeichnet *Altmann* denjenigen Kältegrad, der auch im Verlaufe des Trocknens, also auch beim Steigen der Konzentration der im Präparat vorhandenen Lösungen, ein Auftauen und damit ein Zusammenbacken und Schwinden der Stücke nicht zuläßt. Nach

---

[1]) Siehe *Metzner*, *Nagels* Handb. II. Bd. 2. S. 916.

[2]) S. a. u. und *Nagels* Handb. Taf. II. Fig. 3.

Altmanns Erfahrungen muß man zu dem Ende die Temperatur auf zirka — 25° bis — 30° C konstant erhalten, was selbst bei kleinsten Organstückchen 50—60 Stunden dauert. Das Trocknen der durch Umhüllung mit einer Kältemischung rasch zum Gefrieren gebrachter Präparate geschieht über Schwefelsäure im Vakuum. Sind die Stücke vollkommen trocken, so werden sie ebenfalls im Vakuum mit geschmolzenem Paraffin durchtränkt und sind jetzt schnittfähig. *Altmann* hat es als eine große Schwierigkeit dieser Methode bezeichnet, die Konstanz der tiefen Temperaturen mehrere Tage hindurch ohne Unterbrechung zu überwachen. In einer eben erschienenen kleinen Schrift hat *Kossel*[1]) einen Apparat zur Herstellung von Trockenpräparaten tierischer Organe beschrieben, der wohl mit Vorteil für unsere Zwecke zu verwenden ist, da er zur Erreichung des gleichen Zieles konstruiert wurde, nämlich gefrorene tierische Organstücke ohne Auftauen zu entwässern. Auf eine dahingehende Anfrage hat Herr *Kossel* mir freundlichst mitgeteilt, daß er die Erreichung des von *Altmann* Geforderten mit dem neuen Apparat für möglich halte. In Anbetracht der großen Hoffnungen, die *Altmann* in die Gefriermethode gesetzt, Hoffnungen, deren Berechtigung man nach dem, was der Erfinder damit erreichte, als nicht unberechtigt bezeichnen muß, wäre die Weiterausbildung dieser Methode neuer Anstrengungen wert. Es ist zu hoffen, daß *Kossel* zu weiterer Vervollkommnung seines Apparates gelangen wird.

Vermittelst der Gefriermethode und nachfolgender Cyaninfärbung hat *Altmann* z. B. die feine Granulierung des Zelleibes sowohl als des Kerns in den Blutkörperchen von Proteus anguineus[2]) dargestellt und viele andere Objekte damit bearbeitet, ohne jedoch nähere Angaben zu machen. So fehlt auch eine Vorschrift über die Vorbehandlung der Schnitte für obgenannte Cyanintinktion. Die weiteren von *Altmann* ausprobierten Methoden, nach welchen nur die Granula, bzw. das intergranuläre Netz des Kerns zur Darstellung gelangen, sind ebenfalls vom Autor nur lückenhaft mitgeteilt worden; wenn ich sie dennoch hier wiedergebe, so geschieht dies in der Hoffnung, einer oder der andere an diesen Dingen Interessierte möchte Versuche zur Ausfüllung dieser Lücken unternehmen.

Die Resultate der einen dieser Methoden sind wiedergegeben auf Taf. VI, Fig. 1 und 2 sowie auf Taf. XXXIII, Fig. 1—15 der „Elementarorganismen", woselbst sowohl die granuläre Struktur des ruhenden Kerns als auch an den mitotischen Figuren die Zusammensetzung der Chromatinschleifen aus Granulis vorzüglich zur Darstellung kommen. Die Organe (z. B. fötales Kleinhirn) fixierte *Altmann* in wässeriger Osmiumlösung, bei der Weiterbehandlung ging er von der Annahme aus, daß die Behandlung osmierter Präparate, welche reduziertes Osmium bzw. dessen niedere Oxydationsstufen enthalten, mit oxydierenden Agenzien eine Oxydation zu Überosmiumsäure herbeiführen und somit die nachträgliche Entfernung des die Färbung beeinträchtigenden Osmiums gestatte. Von *Flemming*, als auch

[1]) *Kossel*, Zeitschr. f. physiol. Chemie. 84. S. 354 u. ff. (1913).

[2]) l. c., oben.

von *Heidenhain* u. a. sind derartige Reagenzien — wie ozonisiertes Terpentin, Chromsäure etc. — angegeben worden; *Altmann* benützte Goldchlorid dazu in 2%iger Lösung. Die Berechtigung obiger Annahme soll hier nicht weiter diskutiert, sondern nur auf den Artikel „Osmiumtetroxyd" *A. Bethes* in der Enzyklopädie der mikroskopischen Technik, 2. Aufl. 1910, S. 329 u. ff. verwiesen werden; denn mündliche Mitteilungen *Altmanns* an den Referenten sowohl als Andeutungen in seinen Publikationen lassen vermuten, daß die Manipulationen der Wiederoxydation sowohl als die des Färbens (mit Cyanin) viel verwickelter verliefen als angegeben ist. Etwas genauer sind *Altmanns* Angaben über die Darstellung des intergranulären Netzes im Zellkern, jedoch auch nicht vollständig. Die kleinen, lebendfrischen Organstückchen werden in einer 2½%igen Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit einem Zusatze von ¼% freier Chromsäure fixiert. Nach 24 Stunden überträgt man die Präparate direkt in Alkohol, und zwar in verdünnten (70—80%), da absoluter Alkohol einen sehr feinen weißen Niederschlag mit Ammon. molybd. gibt. Darauf steigend bis zu Alcoh. absol. und soll die Nachfixierung in Alkohol eine mehrtägige sein. Hierauf werden die Stücke durch Xylol-Alkohol, Xylol, Xylol-Paraffin geführt und in Paraffin eingebettet. Da die Struktur der Kerne in solchen Präparaten eine außerordentlich dichte ist, so müssen allerdünnste Schnitte — bis 1 μ und darunter — angefertigt werden, um eine Auflösung zu ermöglichen. Nach *Altmanns* Angabe erfolgt die Färbung mit Gentiana oder Hämatoxylin gemäß der Technik der gebräuchlichen Kerntinktionen; er fügt aber hinzu, daß die Darstellung einmal nur an gewissen Objekten gelingt (z. B. Niere von Salamandra macul.), daß ferner je nach den verschiedenen Organen oder je nach dem physiologischen Zustande des gleichen Organs die Chromsäurezusätze zu modifizieren sind, und endlich, daß andere Farbstoffe, als Gentiana oder Hämatoxylin deutlichere Bilder liefern; dabei müßten mehrere solcher Farbstoffe nacheinander einwirken oder sie seien durch Jod, Anilin und andere Reagenzien zu beeinflussen. Nähere Angaben fehlen jedoch.[1]) Die von mir (1894 und 1902) angegebene Methode zur Darstellung des granulären Aufbaues des Kernes der Spermatozyten von Salamandra maculata teilt mit den eben geschilderten den Nachteil, daß sie sich nur für gewisse Objekte eignet. Die Hoden kommen lebendfrisch in die oben erwähnte Lösung von OsO_4 in 1½%iger NaCl-Lösung mit Zusatz von Kali bichrom. und HNO_3 (alles Nähere s. oben). Das von *Hermann*[2]) erwähnte Durchstechen der frischen Hoden mit Nadeln behufs leichterer Durchdringung ist zu empfehlen, da ein Zerschneiden aus den vom gleichen Autor dargelegten Gründen auch hier sich verbietet. Die Nachfixierung in dem genannten Gemisch ohne Salpetersäurezusatz ist mindestens auf 36—48 Stunden auszudehnen, dann kann die Auswässerung in fließendem Wasser ohne Nachteil gründlich (24 Stunden) geschehen.

[1]) Vgl. *Altmann*, Über Konstrukturen und Netzstrukturen. Archiv f. Anat. (u. Phys.) (1892).

[2]) *Hermann*, Archiv f. mikr. Anat. **34** (1891).

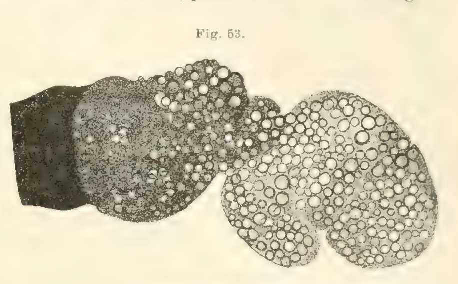
Man entwässert dann in steigendem Alkohol, führt die Stücke durch Xylol-Alkohol, Xylol, Xylol-Paraffin und bettet in Paraffin von 57—58° Schmelzpunkt ein. Beim Schneiden muß man so weit als möglich mit der Schnittdicke heruntergehen, um die sehr dicht gelagerten Granula der Chromatinschleifen, der Gegenpolkegel, der Doppelkegel des Zwischenkörpers etc. erkennen zu können. Es ist mir seinerzeit gerade an diesem Objekt gelungen, eine lückenlose Serie von 130 Schnitten auf 110 μ zu schneiden; es ist eines der günstigsten für diese subtile Technik. Die Färbung geschieht gemäß der *Altmann*schen Vorschrift mit Anilinsäurefuchsin und nachfolgender Differenzierung durch Pikrinalkohol. Es erscheinen im roten Farbton nicht nur alle granulären Elemente der an der Mitose beteiligten Kernelemente, sondern auch die Polkörperchen und die Spindelfibrillen. In dieser Hinsicht besitzt sie einen Vorzug vor der *Altmann*schen Methode mit Cyaninfärbung, wie ein Vergleich der Fig. 1—15 auf Taf. XXXIII von *Altmanns* Elementarorganismen mit meinen Abbildungen (94, Taf. IV und V) ergibt. Recht gute Bilder erhält man mit dieser Methode auch von Mitosen kleinerer Zellen bzw. Kerne, als der Spermatozyten, z. B. von Epithelien des Säugerdarms, jedoch ist sie hier den gebräuchlichen Methoden nicht überlegen, insofern sie die granuläre Struktur der Chromatinschleifen auch nicht deutlich zur Anschauung bringt und namentlich versagt sie hier für die Bilder des ruhenden Kerns, d. h. sie gibt hier auch nicht mehr und nicht weniger wie andere Fixations- und Färbungsverfahren. Immerhin erscheinen mit ihr die Spindelfibrillen scharf gefärbt, was z. B. bei den nach *Flemmings* oder *Hermanns* Verfahren hergestellten Präparaten nicht der Fall ist.

Beispiele zur Erläuterung.

Anschließend an vorstehende Darstellung der von *Altmann* und mir ausgearbeiteten Methoden zur Färbung der Granula gewisser Zellarten empfiehlt es sich vielleicht, an Hand einiger Beispiele das mit diesen Methoden Erreichbare vorzuführen. Damit sei gemeint, dasjenige aufzuzeigen, was dieselben in Übereinstimmung mit dem am lebenden oder überlebenden Objekt beobachtbaren erkennen lassen. Es ist jedoch auch hier zu betonen, — worauf ja häufig und von verschiedenen Seiten aufmerksam gemacht wurde —, daß am lebenden Objekte von vornherein nicht alles, was an geformten Elementen darin enthalten, nun auch unter dem Mikroskope sichtbar ist. Denn selbstverständlich können nur solche Gebilde, deren Substanz einen anderen Brechungsindex besitzt, als das umgebende Medium, im Gesichtsfelde erscheinen. Finden sich im fixierten und gefärbten Präparate Gebilde, welche im überlebenden nicht sichtbar waren, so kann demzufolge der Vorwurf „Kunstprodukt“ noch nicht ohne weiteres erhoben werden. Nicht selten treten anfänglich nicht sichtbare Zellbestandteile, z. B. Granula, im Laufe der Beobachtung im überlebenden Präparate durch Konzentrationsänderungen u. a. hervor; die Gleichmäßigkeit der bei öfterer Wiederholung der gleichen Versuche sich darbietenden

Erscheinungen und der sichtbar werdenden Gebilde, sowie ihre Übereinstimmung mit den im fixierten und eventuell noch gefärbten Präparat geben bis zu einer gewissen Grenze die Gewähr, präformierte Zellbestandteile vor sich zu haben. Beweisend sind hier vor allem die Beobachtungen von *Noll*[1]) an der Tränendrüse der Katze. Ließ *Noll* zu dem überlebenden Präparat Wasser fließen, so wurden die Granula der Zellen immer undeutlicher und verschwanden schließlich. Zufluß von 2% NaCl-Lösung ließ die Körner wieder scharf hervortreten, und diese Veränderungen konnten in mehrfacher Wiederholung hervorgerufen werden. Die Beobachtung bietet nicht nur einen Anhalt für die Annahme, das mehr oder weniger matte Aussehen von Zellgranulis sei auf verschiedenen Wassergehalt zurückzuführen, sondern sie zeigt zur Evidenz, daß Körnchen, Fäden oder andere Gebilde, welche auf Zusatz hypertonischer Salzlösung zu Drüsenpräparaten auftreten, nicht notwendig durch Fällung etc. hervorgebracht, sondern durch Änderung dieses Brechungsindex sichtbar gemacht wurden. Vor allem — wenn auch mit Kritik — sind hier die „vitalen" Färbungen zu benützen, die an anderer Stelle dieses Handbuches ausführlich zur Darstellung gelangen. Soweit die Wahl der Untersuchungsflüssigkeit (Lösungen indifferenter Salze in verschiedener Konzentration) zweckentsprechende Hilfe leisten kann, werden die entsprechenden Vorschriften hier gegeben. Es sollen nun vornehmlich „sekretorische" Prozesse als Paradigmata gewählt werden.

Fig. 53.



Präputialdrüse der Maus.
(OsO_4-Kalibichr.-Gemisch nach *Altmann*, s. Elem.-Org., 2. Aufl., 1894, pag. 109, Fig. 10,1).

a) Drüsen mit Übergang der Zellgranula, eventuell ganzer Zellen oder Zellteile in das Sekret.

Wie schon *Altmann* in der ersten Auflage seines Hauptwerkes ausgeführt, sind die Talgdrüsen bei passender Wahl des Objektes hierzu besonders geeignet, da sie nach Fixation mit seinem Gemisch eine ganze Reihe interessanter Vorgänge ohne weiteres, d. h. ohne weitere Färbung zur Anschauung bringen. Die Anal- und Präputialdrüsen kleiner Nager bieten besonders günstige Verhältnisse für solche Untersuchungen, da sie bei ihrer Kleinheit in toto gut zu fixieren sind und somit sehr anschauliche Übersichtsbilder der Gesamtvorgänge in der Drüse, teils unter starker Vergrößerung äußerst klare Detailbilder der Vorgänge in den Zellen bieten (vgl. z. B. beistehende Abbildung, welche nach einem Präparat der Präputialdrüse einer Maus gezeichnet wurde).

[1]) *Noll*, Arch. f. mikr. Anat. Bd. 58. S. 487 u. f. (1901).

Die analen Talgdrüsen des Meerschweinchens oder die Inguinaldrüsen des Kaninchens lassen unter den genannten Umständen alle Stufen der Bildung des schmierig-fettigen Sekrets unter Verbrauch von Granulis erkennen: von dem Auftreten kleinster, mit einem Osmiummantel umhüllter Granula in den an der Peripherie der Drüse gelegenen Zellen, über das Stadium schwarzer Vollkörner in den mehr binnenwärts befindlichen Zellen bis zu dem Verschmelzen der Granula zur tiefschwarzen Masse des Sekretes in den weiten und kurzen Gängen, welche zum sackförmigen Ausführungsgang führen. Da jedoch an den mit *Altmanns* Gemisch hergestellten Präparaten die Vorgänge der Abstoßung ganzer Zellen und des Nachschubs neugebildeter Zellelemente nicht deutlich hervortreten, so ist es nötig, zur Ergänzung noch Präparate zu untersuchen, die nach einer der gebräuchlichen Kernfärbungsmethoden hergestellt sind; man wird mit Vorteil solche verwenden, deren Fixierung es ermöglicht, Fettfärbungen (mit Alkana oder Sudan III) am Gefrierschnitt vorzunehmen. Das Nähere findet man bei *Margar. Stern*.[1]) Durch die kombinierte Untersuchung solcher Präparate kann unschwer konstatiert werden, daß in die Drüsenzellen an der Peripherie der Drüse die Assimilation von Fett mit Hilfe der Granula beginne, daß dabei zugleich eine Verdrängung dieser Zellen in der Richtung des Ausführungsganges durch lebhafte Neubildung in den am weitesten peripher gelegenen Teilen stattfindet. Im Verlauf des Vorrückens vollzieht sich die weitere Fettassimilation bzw. Umbildung zum spezifischen Sekretfett an den Granulis und mit ihr beginnt die Degeneration der assimilierenden Zelle; diese geht dann mit in das Sekret über. Was uns an dieser Stelle vor allem interessiert und was an den *Altmann*-Präparaten mit Sicherheit festzustellen ist, das ist die Bildung eines spezifischen Sekrets mit Hilfe der Zellgranula und den Übergang derselben in das Sekret; im Verlaufe dieses Überganges werden die Granula unkenntlich in dem schmierigen Sekret, das aus ihnen sich formt. In ähnlicher Weise vollziehen sich die Vorgänge in der Bürzeldrüse der Vögel (Taube, Ente und Gans liefern besonders instruktive Objekte; vgl. hierzu *Margar. Stern* l. c. und die Untersuchungen von *Röhmann*[2]), die *Hardersche* Drüse (hier sind die vom Hamster, vom Meerschweinchen und vom Kaninchen sehr gut brauchbar) mit ihren verschiedenen Abteilungen u. a. m. Alle die genannten Drüsen bieten den Vorteil, daß man von ihnen leicht (mit Hilfe des Gefriermikrotoms oder durch Zerzupfen in 0·9%iger ClNa-Lösung) überlebende Präparate anfertigen kann, die aufs deutlichste die granuläre Struktur der Zellen zeigen, ebenso die starke Lichtbrechung der Granula, welche durchaus den Colostrum- und den Milchkügelchen gleichen. Die Gl. Harderi unterscheidet sich aber von den vorgenannten Drüsen dadurch, daß mit der Sekretbildung nicht auch ganze Zellen degenerieren und ausgestoßen werden, sondern daß nur die dem Lumen zugekehrten Zellpartien in der sekretgefüllten Drüse kuppenartig vorgewölbt, mit ihrem

[1]) *Margar. Stern*, Arch. f. mikr. Anat. Bd. **66** (1905).

[2]) *Röhmann*, *Hofmeisters* Beitr. z. chem. Phys. u. Path. Bd. **5** (1904).

Inhalt von Granulis sich ablösen. Als eine weitere Kategorie von Drüsen — wenn man eine Einteilung vornehmen wollte gemäß der Beteiligung von Zellbestandteilen am Sekretionsvorgang — wären diejenigen zu betrachten, bei denen nur allein noch die Granula in das Sekret übergehen. Hierfür bieten die verschiedenen Hautdrüsen der Amphibien, die Speicheldrüsen von Reptilien, vor allem der Schlangen, ausgezeichnete Studienobjekte dar; doch sei bemerkt, daß sie durch die Fixierung und Entwässerung recht spröde und schwierig schneidbar werden. Von den erstgenannten liefert die sog. „Parotis" von Salamandra macul. — ein Hautdrüsenpaket hinter der Augen gelegen —, dann die Kloakendrüsen der Tritonen, von den letzteren die Ober- und Unterkieferdrüse sowie die Augendrüse der Ringelnatter die instruktivsten Bilder. Die Granula der Drüsenzellen sind in vorzüglicher Weise konservierbar, sowohl in den Zellen und Ausführungsgängen als auch im Sekret; daß sie in letzteres übergehen, beweist am besten die frische Untersuchung des Sekrets der Salamander-„Parotis". Denn die milchweiße Farbe desselben beruht ja auf seinem Gehalt einer großen Menge stark lichtbrechender und, wie ich seinerzeit auffand, doppeltbrechender Granula. Nebenbei sei bemerkt, daß an und für sich schon das Bild des frischen Sekrets zwischen den gekreuzten Nikols ein außerordentlich fesselndes ist: die Granula erscheinen als Sphärokristalle, und, zwar von den größten, im Drüsenpräparat vornehmlich in den peripheren, dem Lumen zugewendeten Zellpartien liegenden Körnern bis herab zu den kleinen Granulis; ob allerdings die allerkleinsten, eben noch sichtbaren Körnchen doppeltbrechend sind, läßt sich schwer entscheiden. Die gleichen Sphärokristalle sieht man in Gefrierschnitten der frischen Drüse, und es scheint mir gerade dieser Befund ein guter Beweis zu sein für die Annahme, es seien eben die in den Zellen sichtbaren Granula, welche man im Sekret wiederfindet und nicht Körner anderer Provenienz (aus dem die Zellen einbettenden Syncytium *(Drasch)* oder aus den Kernen *(Physalix)*, wie von manchen Autoren behauptet wird.

Bei den Speicheldrüsen der Schlangen sieht man die kleineren und größeren Ausführungsgänge ebenfalls mit Granulis dicht erfüllt und wir dürfen wohl in Analogie mit dem an der Molchparotis Beobachteten schließen, daß diese Körner aus den Zellen der Drüsenendstücke stammen. Aber auch der direkte Vergleich der im Ausführungsgange liegenden Granula mit den in den Sekretionszellen befindlichen liefern an guten Altmannpräparaten einen augenfälligen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme: Größe und Farbton sind von so weitgehender Übereinstimmung, daß ein Zweifel gar nicht direkt aufkommt. Man vergleiche hierfür die Abbildungen in *Altmanns* Elementarorganismen, 2. Aufl., Tafeln XXII und XXIII: dieselben zeigen auch, daß das über den Farbton Gesagte für die mit S.-Fuchsin gefärbten Präparate sowohl vor als nach der Differenzierung durch Pikrinalkohol gilt. Gegenüber der Salamanderparotis tritt aber nun hier insofern ein Unterschied zutage, als die Granula mit ihrem Vorrücken im Ausführungsgange eine Auflösung erfahren, denn das Sekret.

welches z. B. bei der Augendrüse sowohl zur Anfeuchtung des Konjunktivalsackes als auch zur Erleichterung des Schlingaktes dient, indem es durch den Tränenrachenkanal in den Schlund gelangt, enthält keine Granula mehr in nennenswerter Menge. *Altmann* beobachtete auch den Auflösungsprozeß der Körner in den Ausführungsgängen: dieselben „verlieren ihr charakteristisches Aussehen und werden bis zur Unkenntlichkeit verkleinert". Die Ausführungsgänge selbst tragen eine Auskleidung von hohen Zellen, die alle charakteristischen Merkmale von Schleimzellen aufweisen; ihr Sekret mischt sich dem der eigentlichen Drüsenacini bei. Es ist für die Beurteilung der Reife solcher Drüsengranula von großer Bedeutung.

Es sei nebenbei bemerkt, daß Zellen von ähnlicher Beschaffenheit wie die letzterwähnten sich im Eileiter des Frosches in sehr schöner Ausbildung finden; sie sind dicht mit großen Granulis gefüllt, die in Berührung mit Wasser sofort quellen und platzen bzw. in fädige Schleimmassen sich verwandeln. Dem entspricht, daß diese Muzin- resp. Muzigengranula sich an *Altmann*-Präparaten mit S.-Fuchsin nicht tingieren bzw. auf Pikrindifferenzierung den roten Farbton verlieren. In ganz gleicher Weise verhalten sich die Granula der Zellen in den Ausführungsgängen der obgenannten Schlangendrüsen. (Vgl. auch die Figuren auf Tafel XXI, XXII, XXIII und XXVII der Elementarorganismen.)

b) Drüsen mit teilweisem Übergang der Granula in das Sekret und Lösung in diesem.

Bieten uns also die zuletzt geschilderten Drüsen Beispiele von Sekretionsvorgängen mit einem Übergehen der Granula in die Lumina der Endstücke und der Ausführungsgänge, sowie mit späterer Lösung der Körner im Sekret, so liefern die Schleim- und Schleimspeicheldrüsen der Kaltblüter sowohl als der Warmblüter ein reiches Material zum Studium von Sekretionserscheinungen, bei denen die in den Zellen beobachtbaren Granula wohl auch noch ungelöst die Zelle verlassen, aber doch sogleich oder binnen kurzem verschwinden, so daß in der Regel im Sekret keine Körner mehr angetroffen werden. Daß die Zellgranula der Becherzellen — die ja den Typus der einzelligen Schleimdrüse darstellen — das eben geschilderte Verhalten zeigen, ist von *F. E. Schulze*, von *Merk* u. a. am lebenden Präparat gezeigt worden (Barteln des Schlammpeitzgers und Dottersack von Forellenembryonen, frische Dickdarmschleimhaut der Säuger); ich verweise hierfür auf meine Darstellung in *Nagels* Handbuch, II, S. 916 ff.

Die Becherzelle zeigt aber auch im fixierten Präparat diese Vorgänge, falls man das Objekt (Dickdarmschleimhaut von Katze oder Kaninchen) in einer der obgenannten OsClNa-Mischungen fixiert und mit Toluidinblau oder mit S.-Fuchsin nach Vorschrift färbt. Bei letztgenannter Färbung erscheinen die Becherzellen in der Mehrzahl fast vollkommen mit graugelben Körnern erfüllt, nur an der Basis, unterhalb des ebenfalls graugelben Kernes, liegt eine dichte, rote Protoplasmamasse, von der feine rote Stränge zwischen die Granula hinaufziehen, um die letzteren das inter-

granuläre Netz- oder Wabenwerk bildend. Im Präparat mit Toluidinblaufärbung erscheinen die oberen, gegen die Mündung ins Darmlumen gelegenen Granula violett, die gegen den Kern zu gelegenen blau, die basalen blaugrün tingiert; die basale Protoplasmamasse, sowie das intergranuläre Netz zeigen rein grünen Farbton. Zwischen den so beschaffenen Bechern finden sich andere, die eine geringere Granulafüllung und dem entsprechend einen bedeutenderen Gehalt an grünem Protoplasma aufweisen, in das kleinste und mittlere blaugrüne Granula eingebettet sind. Hie und da trifft man Zellen an, deren Becheröffnung ein wenig zwischen den Darmepithelien versenkt liegt und unter diesen finden sich nicht selten solche, aus deren Öffnung Granula hervorquellen (vgl. meine Abbildungen in *Nagels* Handbuch, Tafel II, Fig. 4*a* u. 4*b*). In anderen Fällen bemerkt man über der Becheröffnung fädige, blauviolette Massen, d. h. den aus den Granulis hervorgegangenen Schleim. Manchmal sind auch die oberen, gegen die Öffnung liegenden Granula schon zu einer fädigen Masse verquollen. Die in Rede stehenden Vorgänge lassen sich also an diesen einzelligen Drüsen recht gut verfolgen, zugleich treten aber auch, wie die vorstehende Schilderung zeigt, die Erscheinungen des Granulaersatzes durch Neubildung im basalen Protoplasma an ihnen zutage. Einiges von dem eben Geschilderten — vor allem die hellen Schleimgranula — sieht man auch an frischen Präparaten — feinsten Rasiermesser- oder Gefriermikrotomschnitten — in einer Spur Ringerlösung untersucht.

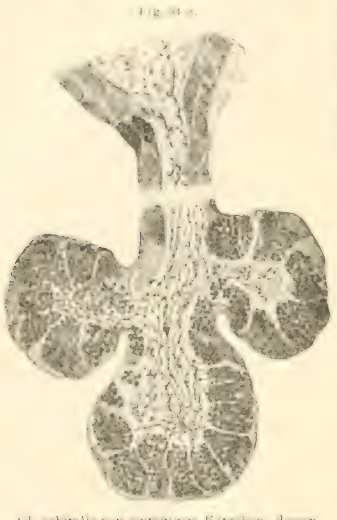
Unter den mehrzelligen, also den eigentlichen Drüsen wählt man am besten die Buccal- oder Labial- und Palataldrüsen von Hund oder Katze zum Studium der Absonderungsvorgänge aus, da diese Drüsen nur Schleim, kein Ferment liefern; die Einheitlichkeit der Zellauskleidung in den Endstücken ist daher von vornherein zu erwarten und auch wohl allseitig anerkannt. Das gleiche gilt von der Gl. orbitalis dieser Tiere. Am günstigsten wiederum sind die Drüsen neugeborener Hündchen und Kätzchen, oder von älteren Katzenföten, die ja nach meinen Untersuchungen[1] schon zur Sekretion befähigt sind. Untersucht man Ruhestadien dieser Drüsen, so findet man an OsClNa-Präparaten mit Toluidinblaufärbung die Zellen der Endstücke zum größten Teile mit Granulis gefüllt und an der Basis eine homogene grüne Protoplasmamasse. In ihr erkennt man mit guten Immersionslinsen in mehr oder weniger großer Anzahl Körnchen von verschiedener Größe, die sich nur durch eine ganz geringe Differenz ihrer Färbung — etwas dunkler oder auch eine Spur bläulicher — von dem Grün des Protoplasmas abheben. Oftmals ist aber auch nichts von solchen Körnern zu erkennen. Die über dem basalen Plasma liegenden, den größten Teil der Zellen ausfüllenden Granula zeigen, von der Basis gegen das Lumen des Alveolus zu fortschreitend, eine opakblaue Farbe, die dann in ein Blauviolett übergeht, wobei zugleich ein Abblassen des Farbtons und eine Vergrößerung des Granulum (Quellung) sich geltend macht. Daß diese Vergrößerung mit einer Änderung des Aggregatzustandes einhergeht, er-

[1]) Verh. Nat. Ges. Basel. Bd. **20** (1908).

kennt man am deutlichsten auch an der viel schlechteren Fixierung der Körner: dieselben sind teilweise zerrissen, mit Nachbarkörnern verklumpt. Im Lumen des Alveolus finden sich vereinzelte, blaßblau gefärbte Schleimfäden.

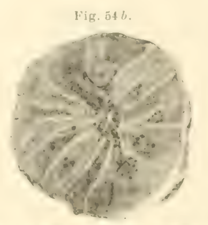
Wählt man nun zur Untersuchung nicht eine ruhende, d. h. eine von einem Tiere nach vorgängigem 24stündigem Hungern entnommene Drüse, sondern ein Präparat vom tätigen Organ, wie man es z. B. erhält vom neugeborenen Kätzchen, das man direkt nach dem Saugen tötet, so erhält man ein durchaus anderes Bild (vgl. die beistehende Figur, die nach der farbigen Abbildung Fig. 1 auf Tafel II meiner Darstellung in *Nagels* Handbuch, II, 2 photographiert ist). Die Zellen der Alveolen zeigen eine etwas geringere Füllung mit Granulis, dem entsprechend nimmt die basale Protoplasmazone etwas mehr Raum ein. Die Granula sind von ganz einheitlichem Aussehen, und zwar alle opakblau gefärbt im Toluidinpräparat; die blauvioletten Körner sind verschwunden und die Lumina der Alveolen und der Ausführungsgänge sind mit graublauen und blauen Schleimfäden erfüllt, zwischen denen aber noch mehr oder weniger erhaltene Granula liegen. An manchen Stellen sieht man solche blaue Granula aus den Zellen austreten zum Zeichen, daß der Sekretionsvorgang im Moment der Fixation noch im Gange war. Dies beweist, daß für diesen Vorgang nicht nur die „reifsten" im obersten Zellteil gelegenen Sekretkörner verwendet werden; einen weiteren Beweis liefern Befunde tätiger Drüsen, bei denen die Granulafüllung noch viel geringer, die basale Protoplasmazone um vieles breiter angetroffen wird, als in dem vorstehend gezeichneten Präparat. Solche Befunde kann man mit Sicherheit erwarten bei Drüsen nach sehr lange anhaltender Tätigkeit; die Zellen solcher Präparate weisen dann nur noch

Fig. 54 a.



Gl. orbitalis von neugeborenem Kätzchen, dessen Magen prall mit Milch gefüllt war. Unten drei Alveolen mit Schleimzellen ausgekleidet, im Lumen fädiger Schleim. Oben Stück des zugehörigen Ausführungsganges; im Epithel desselben eine einzelne Schleimzelle. Färbung mit Eisenalaun-Toluidinblau; die hier dunklen Körner und Fäden im Original opakblau, die Körner grau bis graublau.)

Fig. 54 *b*.



Schnitt durch einen Alveolus der Gl. buccalis einer einmonatlichen Katze, welche nach langem Saugen an einer Milchflasche getötet wurde. (Eisenalaun-Toluidinblaufärbung.)

einen schmalen Saum von blauen Granulis auf. Ich muß für das Nähere auf die Arbeiten von *Langley*[1]) und von anderen Autoren verweisen; erwähnen will ich hier, daß man Bilder so anhaltender Drüsentätigkeit nicht etwa nur durch Pilokarpingaben, wie *Langley* an der Parotis des Kaninchens, erzielen kann, sondern sie auch durch andauernde physiologische Tätigkeit erhält, wie ich an Kätzchen zeigte, die ich anhaltend an einer Saugflasche mit enger Bohrung des Saughütchens trinken ließ (vgl. Korrespondenzblatt für Schweizer Ärzte 1907).

Langley hatte Bilder so extremer Granulaverarmung ebenfalls erhalten an den Ösophagusdrüsen von Fröschen vermittelst Schwammfütterung, also durch eine sehr protrahierte Reizung, die vielleicht als eine nicht mehr ganz physiologische angesehen werden kann. In den Zellen solcher anhaltend tätiger Drüsen sieht man dann unter dem Saume blauer Sekretgranula in großer Menge die blaugrünen und grünen Körner des Nachschubes, die letzteren klein und basal sowie in der perinukleären Zone



Fig. 155 *a*, *b*, *c* geben die gleiche Stelle in drei aufeinanderfolgenden Schnitten einer Serie von der Gl. retrolingualis einer trächtigen Katze, welche 16 Tage lang Atropin erhielt. (Eisenalaun-Toluidinblaufärbung. Über die Bedeutung der verschieden schattierten Zellbestandteile etc. s. Legende zu Fig. 54).

gelagert, die ersteren größer und den Anschluß vermittelnd an den Rest der unverbrauchten Sekretgranula. Was immer auch für Stadien der Tätigkeit man wählt unter diesen Schleimdrüsen, stets wird man vereinzelte Granula neben Schleimfäden im Lumen finden, es werden also auf jeden Fall nicht alle Granula vor der Ausstoßung gelöst. In letzter Zeit[2]) konnte ich an den Schleimspeicheldrüsen von ausgewachsenen Katzen mit chronischer Atropinvergiftung — bei denen es in gewissen Stadien dieser Vergiftung zu einer Art paralytischer Sekretion kommt — in ungewöhnlich klarer Ausprägung den Vorgang der Granulaausstoßung aus den Zellen beobachten. Durchsucht man Serienschnitte von der Gl. retrolingualis solcher Katzen, so findet man einen Teil der Alveolarzellen zu etwa ³/₄ oder fast ganz mit opakblauen Granulis gefüllt, andere Zellen weisen eine ge-

[1]) Siehe die Literatur bei *Metzner*, *Nagels* Handbuch. II. 2. S. 930 u. ff.

[2]) Vgl. die Verhandl. d. Gesellsch. Deutscher Naturf. u. Ärzte. Münster i. W. 1912. Abt. II.

ringere Füllung auf und hie und da stößt man auf eine völlig leere Zelle. Diese letzteren sind dann sehr schmal, zumal im oberen Teil, wo sie, von den granulagefüllten Nachbarzellen fast ganz überlagert, das Lumen des Alveolus nicht mehr zu erreichen scheinen. Bei genauer Durchmusterung entdeckt man direkte Entleerungsstadien: aus einer im oberen Teil schon fast völlig zusammengefallenen Zelle quillt eine blaugraue oder opakblaue Wolke hervor, in der man aber noch distinkte Granula erkennt. Hier scheint die Quellung bzw. Verflüssigung der Granula erst ein wenig später nach der Ausstoßung zu erfolgen, als gewöhnlich. Dem entspricht, daß das Sekret der Drüse noch etwas dickflüssiger ist als in der Norm. Die im Moment der Entleerung fixierte, stark aus der Zelle herausquellende Sekretwolke ist häufig gegen das Lumen des Alveolus zu breit, gegen die Zelle hin verschmälert. Die Nachbarzellen, noch granulagefüllt und in vollem Turgor, haben im Moment der Entleerung sogleich von beiden Seiten den oberen Teil der entleerten Zelle bzw. den unteren Teil der Sekretwolke zusammengedrückt. Diese Bilder sind sehr lehrreich, sie zeigen einmal deutlich den Modus der Sekretion, zum anderen liefern sie den Beweis, daß die vom Lumen abgedrängten, keine oder nur vereinzelte Sekretgranula enthaltenden Zellen richtig als Stadien einer eben stattgehabten Entleerung gedeutet wurden.

Es kann nicht auffallen, daß erhebliche Verschiedenheiten im Aussehen solcher, im Moment der Sekretausstoßung fixierter Zellen zur Beobachtung gelangen. Je nach der Lage der sich entleerenden Zellen zu Nachbarzellen wird sich ihre Form verschieden darstellen: befand sich eine solche Zelle auf einer gegen das Lumen vorgebuchteten Stelle, so wird sie nach der Entleerung nicht so stark oder kaum von den Nachbarzellen überlagert; die verschiedene Lage wird auch die Form der ausgestoßenen Sekretwolke beeinflussen und in der Tat bekommt man sehr wechselnde Bilder derselben zu Gesicht. Häufig sieht man in solchen Präparaten auch Zellen, deren sekretgefüllter Innenteil kuppenartig gegen das Lumen des Alveolus hervorragt; man hat es hier wohl mit Stadien kurz vor der Ausstoßung des Inhaltes zu tun. Beachtenswert ist, daß weder an diesen noch überhaupt an den Zellen der Endstücke eine das Protoplasma gegen den Alveolarraum abschließende Membran zu erkennen ist.

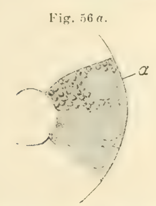
Der eben geschilderte Vorgang ist nicht nur an Drüsen nach Atropinvergiftung zu sehen, er kommt auch an den Drüsen bei ihrer physiologischen Tätigkeit, wenigstens in einigen Fällen zur Beobachtung. So in den schon erwähnten Labial-, Buccal- und Palataldrüsen.

Zur Kontrolle des an fixierten Präparaten Gesehenen ist selbstverständlich immer die Beobachtung des überlebenden Objektes heranzuziehen. Die Untersuchung geschieht am besten so, daß feinste Rasiermesserschnitte oder Zupfpräparate aus kleinsten Partikeln der Organe (Gl. orbitalis, Gl. retrolingual. etc.) unter Lupenkontrolle in schonender Weise hergestellt und mit einer Spur Ringerlösung unter das Deckglas gebracht werden, das mit kleinsten Paraffinfüßchen versehen ist, um den

deformierenden Druck auf ein Minimum zu beschränken. Man findet dann an ruhenden Drüsen der eben genannten Art die Lumina der Alveolen eng, die auskleidenden Zellen mit stark lichtbrechenden Granulis gefüllt, die auf Zusatz von Alkali (z. B. NaOH/16 N) in kurzer Zeit blaß werden und ganz verschwinden, wobei zarte Schlieren (Schleimstreifen) auftreten. Besonders schön ist die letztere Erscheinung an der Gl. retrolingualis des Igels zu beobachten.

Gewinnt man nun solche Präparate von tätigen Drüsen, so fällt vor allem die Weite der Alveolen und der Speichelgänge auf, sowie ein sehr verschiedenes Aussehen der Drüsenzellen. Einige dieser Zellen entbehren teilweise oder fast ganz der großen Sekretgranula, dagegen enthalten sie kleinere, noch stärker lichtbrechende, daher als dunkle, kleinste Pünktchen erscheinende Körner, zumal in der perinukleären Zone; daneben sieht man aber — unter Anwendung bester Ölimmersionslinsen — auch zarte fädige Gebilde im basalen Protoplasma (vgl. beistehende Fig. 56 *a* u. *b*). Diese Fäden sind besonders deutlich an ganz leeren Zellen; solchen gänzlich der gröberen Körner entbehrenden Zellen begegnet man auch nicht selten. Nicht nur an der Retrolingualis, sondern auch an der Gl. submaxillaris sind diese Fadengebilde zu erkennen, und zwar besonders gut an der Submaxillaris neugeborener Kätzchen; nach meinen in *Nagels* Handbuch der Physiologie kurz beschriebenen Erfahrungen verschafft man sich bequem von solchen Tierchen tätige Drüsen durch Narkotisierung mit Chloralhydrat. Auf 0·4—0·5 *g* dieses Narkotikum, per rectum appliziert, tritt bei neugeborenen Tieren neben tiefem Schlafe eine enorme Gefäßerweiterung, gefolgt von starkem Speichelfluß, ein; entnimmt man in diesem Zustande Präparate der Submaxillaris, so kann man auf Zellen mit den geschilderten Fadengebilden rechnen (vgl. auch Fig. 157, p. 945 in *Nagels* Hdb. II, 2). Es soll nun auf diese Fäden sowie auf die in ruhenden als in tätigen Drüsen so häufigen Fetttröpfchen näher eingegangen werden. Was man aber weiterhin in frischen Präparaten von tätigen Drüsen häufig antrifft, sind gequollene, blasse Granula im Lumen des Alveolus (vgl. auch Fig. 158, p. 946 in *Nagels* Hdb., II, 2), die dort über den Zellen liegen und sich oft kaum von der glashellen Sekretflüssigkeit abheben. Auch die kegelförmig in das Lumen hineinragenden, im oberen Teile ganz mit sehr großen, sich gegenseitig abplattenden Granulis erfüllten Zellen bekommt man im frischen Präparat zu Gesicht, welche — wie die Granula im Lumen — oben im

Fig. 56 *a*.



Retroling. (Subling. monostom.) eines neugeborenen Hündchens. Bei *a* fast ganz mit Granulis gefüllte Schleimzelle, daneben zwei nicht sekrethaltige Zellen mit fädigem Protoplasma. (Frisches Präparat in 0·6 Proz. Cl Na-Lösung. Vergr. 800.) — Nach *Noll*, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1902, Suppl., Taf. V.

Fig. 56 *b*.



Retroling. (Subling. monostom.) nach kurzer Reizung der Chorda. Zwei Zellen mit Körnchen nach der Spitze zu. Der übrige Teil der Zellen enthält Protoplasma mit fädigen Bildungen. (Präparat der frischen Drüse in 0·6 Proz. Cl Na-Lösung. Vergr. 800.) Nach *Noll*, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1902, Suppl., Taf. V.

fixierten Objekt beschrieben und als Stadien kurz vor der Entleerung der Zelle gedeutet wurden (vgl. beistehende Fig. 57).

e) Drüsen mit intrazellulärer Lösung der Granula.

Zeigten uns die angeführten Beispiele eine Reihe von Drüsentypen mit mehr oder minder deutlichem Übergang der Granula in das Sekret, so beobachten wir an den serösen oder Eiweißdrüsen ein durchaus anderes Verhalten. Da die Glandula parotis als Prototyp dieser Drüsen gelten kann, so sollen die an ruhenden und an tätigen Eiweißdrüsen sich abspielenden Vorgänge an Hand des im überlebenden und in fixierten Parotispräparaten Beobachtbaren geschildert, doch auch das Pankreas zum Vergleich mit herangezogen werden.

Soweit Unterschiede zwischen ruhender und tätiger Drüse mit mittelstarken Vergrößerungen erkennbar sind, hat *Langley* dieselben am **lebenden** Objekt, der Ohrspeicheldrüse des Kaninchens, beobachtet. Er vermochte das dünne, gut durchscheinende Verbindungsstück zwischem oberem und unterem Lappen der Parotis bei vollständig erhaltenem Kreislaufe unter das Mikroskop zu bringen, indem er die genannten Lappen nach Unterbindung ihrer Gefäßäste loslöste, mit Nadeln auf Guttaperchastückchen feststeckte, mit ihnen zog er das sie verbindende Drüsenläppchen vom Kopfe ab und brachte es auf den Objekttisch. Dieses Läppchen enthält mehrere durchscheinende Azini,

Fig. 57.



Gl. retroling. vom Hund. (Tätige Drüse. OsClNa + KB Fixierung. Färbung mit Toluidinblau.)

In vorstehender Zeichnung entsprechen: ganz dunkle Granula den blauvioletten, mäßig dunkle den blauen und helle den grünen oder grünlichblauen Granulis des Präparates. Ringe an der Zellbasis = Fetttröpfchen. (Hom. Imm. Vgr. 500.)

deren Zellen — falls das Präparat von einem Hungertier stammte — eine dichte Erfüllung mit feinen Granulis zeigten. Reizung des Halssympathikus bewirkte eine so starke Verengerung der Arteriolen, daß der Kapillarstrom gänzlich stockte; hatte dann die Reizung einige Zeit angehalten, so war eine Aufhellung der Drüsenzellen von der Basis her zu konstatieren, und zwar infolge einer Abnahme der Granulafüllung. Das Gleiche wurde erzielt durch Fütterung des Tieres oder durch Injektion von Pilokarpin eventuell kombiniert mit Sympathikusreizung.

Die letztgenannte Methode bildet den Vorteil, die Abnahme der Granulafüllung bis zum Extrem treiben zu können: *Langley* vermochte durch 1½stündige Sympathikusreizung — wobei er 1·6 cm^3 Speichel aus dem Duct. Stenon. erhielt — die Zellen der Azini fast vollständig granulafrei zu machen, nämlich bis auf einen schmalen Saum, der sich sowohl an der inneren, dem Lumen des Azinus zugekehrten Zellseite, als auch den Seitenflächen der Zellen entlang hinzieht. Mit der protrahierten Reizung wurden aber auch die Zellgrenzen deutlicher, zumal gegen das Lumen zu; die Lumina selbst wurden gut erkennbar und setzten sich eine Strecke weit

zwischen die Zellen hinein fort; diese wurden dann an den inneren Rändern etwas auseinandergedrängt (Sichtbarwerden von Sekretkapillaren). Die Zellen selbst verkleinerten sich dabei, was ja *Heidenhain* schon konstatierte.[1]) Die erwähnte Integrität des Kreislaufes läßt wohl den Schluß auf annähernd normale Ernährungsverhältnisse des untersuchten Drüsenläppchens und dementsprechend die Auffassung der beobachteten Zellveränderungen als dem normalen Geschehen entsprechend, berechtigt erscheinen. Die im vorhergehenden geschilderten und im folgenden zu beschreibenden Beobachtungen am überlebenden Präparat gewinnen daher, soweit sie eben Gleichartiges aufzeigen, erheblich an Gewicht.

Von Bedeutung ist auch die Beobachtung *Langleys*, daß die Tätigkeitsveränderungen der Parotiszellen bei erwachsenen Kaninchen 1—2 Stunden nach der Nahrungsaufnahme in gleicher Weise zu sehen sind, wie bei künstlicher Reizung. Für das Studium der Ruhezellen sind auch hier, wie üblich, Hungertiere zu verwenden, jedoch ist darauf zu achten, daß nicht Tiere nach allzulanger Karenz zur Verwendung kommen. *Langley*[2]) machte nämlich die in mancher Beziehung merkwürdige Beobachtung, daß die Granula der Parotiszellen des Kaninchens bei länger andauerndem Hunger ebenfalls aufgebraucht werden.[3])

Hinsichtlich der Bedeutung dieser Beobachtungen sei nur kurz hingewiesen auf die zahlreichen Befunde von Verminderung der Fermentausbeute (Pepsin) aus der Schleimhaut von Hungermägen[4]) sowie auf die ebenfalls von *Grützner*[5]) an den Magendrüsen gemachte und von *Grober*[6]) bestätigte Entdeckung der Rückresorption von Ferment.

Die gleichen Veränderungen der Drüsenzellen konnte *Langley*[7]) konstatieren an Isolations-(Zupf-)Präparaten der Parotis von Kaninchen, Katze, Hund und Ratte; als bemerkenswert sei hier nur die von ihm an der Hundeparotis gemachte Entdeckung angeführt, daß Sympathikusreizung auch Granulaschwund sowie Bildung der hellen Basalzone bewirkte, indes die von *Heidenhain* gemachte Beobachtung, daß Sympathikusreizung keinen oder nur geringe Spuren von Speichel aus der Parotis liefert, vielfache Bestätigung erfahren hat. Ich selbst habe die gleiche Beobachtung an Katzen mehrfach gemacht: Reizung des Halssympathikus ließ in den meisten Fällen keine Spur von Speichel aus einer im Duct. Stenonianus befindlichen Kanüle hervortreten. Daß aber der aus obigen Beobachtungen über Granulaschwund in den Parotiszellen nach Sympathikusreizung gezo-

[1]) Vgl. *Langley*, Proc. R. S. **29**. Nr. 198 (1879) u. Journ. of Physiol. **2**. p. 261 u. ff. (1879/80).

[2]) *Langley*, l. c.

[3]) Über weitere Bestätigungen dieses Verhaltens der Granula bzw. über die Hungerverkleinerung von Drüsenzellen durch *Noll* und *Sokoloff*, *R.* und *A. Monti* u. a. vgl. *Metzner*, *Nagels* Handb. II. Bd. **2**. S. 963.

[4]) *Grützner*, Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. **13** (1876).

[5]) *Grützner*, ebenda. Bd. **20** (1879).

[6]) *Grober*, Deutsches Arch. f. klin. Med. Bd. **83** (1905).

[7]) *Langley*, l. c.

gene Schluß, die Parotis erhalte auch bei der Katze sekretorische Nervenfasern vom thoraco-lumbalen System, zutreffend ist, zeigten mir die Reizungsversuche an Katzen im Zustande chronischer Atropinvergiftung. Wie ich in einer vorläufigen Mitteilung[1]) darlegte und wie an anderer Stelle genauer besprochen werden soll, erfahren Katzen unter längerer Atropinbehandlung eine Erregbarkeitssteigerung des Zentralnervensystems, die sich unter anderen in bedeutender Erleichterung der Erzielung reflektorischen Speichelflusses manifestiert. Bei solchen Tieren gelingt es schon durch schwache faradische Reizung des Halssympathikus, eine deutliche Absonderung von Speichel aus dem Parotisgang zu erhalten.



Fig. 58*a*.



Alveolen der Gl. parotis einer Katze nach 20stündigem Hunger. Frisches Präparat mit Spur Ringer. Homog. Imm. Vergr. 600 (gez. von *H. Kirchner*).

Die Erkennung feinster Details ist am beschriebenen lebenden Objekte nicht möglich, man muß dafür zur Untersuchung des überlebenden Präparates schreiten. Es ist bei der Beobachtung solcher Zupf- oder Schnitzelpräparate zu bedenken, daß Zusatz z. B. von Speichel die Granula zum Teil auflöst bei längerer Untersuchungsdauer, ohne Zusatz halten die Präparate sich länger unverändert.

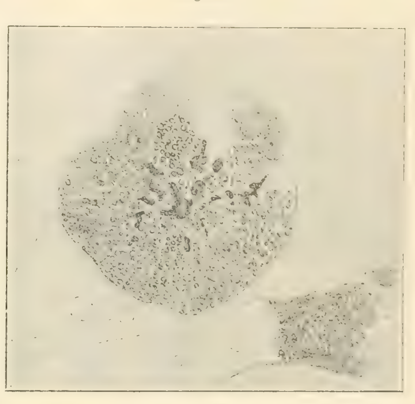
Die mikroskopische Untersuchung dünnster Rasiermesserschnitzel der frischen Parotis (Katze) geschieht daher am besten ohne Zusatzflüssigkeit oder wenigstens nur mit einer Spur Ringerlösung: die Drüse des Hungertieres zeigt dann mit guter Immersionslinse eine ziemlich gleichmäßige

[1]) Verhandl. d. Gesellsch. Deutscher Naturf. u. Ärzte. Münster i. W. 1913.

Erfüllung aller Azinuszellen mit großen, stark lichtbrechenden Granulis, zwischen denen aber hie und da kleine, noch stärker lichtbrechende Körnchen verstreut liegen. Große und kleine Körner sind eingebettet in eine spärliche homogene Masse, das intergranuläre Protoplasma. Zusatz von OsO_4-Lösung zum Präparat bewirkt in vielen Zellen ein Dunkelwerden basal gelegener Granula; *Langley* hat wohl zuerst diese Beobachtung gemacht bzw. zuerst das Auftreten von Fetttropfen in Drüsenzellen festgestellt.

Zellgrenzen sind meist ebensowenig sichtbar wie ein Lumen im Zentrum des Alveolus, dagegen wird man die Zellkerne nicht vermissen, falls nur der Schnitt dünn genug ist. Die beistehende Zeichnung gibt eine ziemlich getreue Abbildung eines solchen Präparates (Fig. 58 *a*).

Fig. 58 *b*.



Alveolus und Speichelrohrstück von einer Katze nach Injektion von 0·035 *g* Pilokarpin. Frisches Präparat mit Spur Ringer. Homog. Imm. Vergr. 500 (gez. von *H. Kirchner*).

Gewinnt man ein solches Schnitzelpräparat von einer tätigen Drüse — etwa nach längerer Reizung des Nerv. auriculo-temporalis oder nach Applikation einer mäßigen Dosis Pilokarpin — so bietet sich ein deutlich verändertes Bild (Fig. 58 *b*). Die stark lichtbrechenden, großen Granula sind stark vermindert an Zahl, dagegen findet man eine große Zahl von kleineren Körnern, deren Brechung geringer und deren Aussehen daher matter ist. Je nach dem Tätigkeitsgrade wechselt das Bild und man kann nach intensiver Reizung die groben Granula bis auf wenige verschwunden, die Zellen der Azini fast ganz von den kleineren Körnern erfüllt sehen. Jedoch tritt ein fundamentaler Unterschied gegenüber dem Ruhepräparat hervor: Die Erfüllung der Zellen mit Körnern ist eine viel weniger dichte, die zwischen den Granulis befindliche, homogen erscheinende Masse ist deutlich vermehrt. Ein zentrales Lumen ist gut erkennbar, von ihm aus, wenn auch nicht immer in ununterbrochenem Zusammenhange, erstrecken sich mehr oder weniger verzweigte Lücken oder Kanäle in und zwischen die Zellen hinein. Lumen sowohl als Kanäle sind von homogener Flüssigkeit erfüllt. Die Zellkerne treten noch deutlicher hervor als im Ruhepräparat.

Hat man Gelegenheit, Präparate der Parotis neugeborener oder wenigstens ganz junger Kätzchen zu untersuchen, deren Azini noch sehr

klein sind[1]) und daher auch in sehr dünnen Schnitten noch große Teile eines Azinus mit der Mikrometerschraube nach der Tiefe zu durchmustern gestatten, so erhält man von der tätigen Drüse ein sehr instruktives Bild des mit dem Lumen zusammenhängenden Systems von inter- bzw. perizellulären Sekretkapillaren sowie der intrazellulären Sekretstraßen, welche ja zum Teil ebenfalls mit dem Lumen in Verbindung stehen, wie sich aus den Schnittbildern fixierter Drüsen ergibt (siehe unten). *L. Michaelis*[2] konnte an der Mäuseparotis im überlebenden Präparate in gleicher Weise den Effekt der Reizung auf das mikroskopische Bild feststellen: nach einer mäßigen Pilokarpingabe nimmt zuerst die Zahl der stark lichtbrechenden Körner ab, es treten Sekrettropfen von unregelmäßiger Gestalt in den Zellen hervor und als Ersatz für die großen Granula erscheinen kleinere und schwächer lichtbrechende Körnchen. *Michaelis* erwähnt ausdrücklich, daß die Unterschiede im Aussehen der ruhenden und der gereizten Drüse so deutlich waren, daß es zu ihrer Erkennung der postmortalen (= supravitalen von *Arnold*) Färbung, welche der Autor mit Erfolg zur Erkennung weiterer Details verwandte, nicht bedurfte.

Ich selbst konnte an einem dreitägigen Kätzchen, dessen Parotis nach längerem Saugen des Tieres an der Milchflasche entnommen war, am überlebenden, ungefärbten Präparat in dem basalen, körnerfreien Plasma feinste Fäden erkennen, also Gebilde, welche von *Altmann* an fixierten und gefärbten Präparaten der tätigen Parotis immer beobachtet wurden (siehe unten). Es ist aber zu beachten, daß nach meinen Untersuchungen (vgl. oben) die Parotis des jungen Kätzchens eine Schleimdrüse ist; an solchen Drüsen sind im tätigen Zustande die Fäden am überlebenden Präparat schon mehrfach beobachtet worden, so z. B. von *Noll* an der Sublingualis des neugeborenen Hündchens. An der Parotis der erwachsenen Katze konnte ich mit Sicherheit die Fäden nicht feststellen, obwohl mir Andeutungen von solchen vorhanden schienen; dagegen sind sie an anderen serösen Drüsen auch im frischen Präparat gesehen worden, so vor allem am Pankreas, desgleichen von *Drasch* an der lebenden, mit erhaltenem Kreislauf untersuchten Nickhautdrüse des Frosches. Mit supravitaler Färbung treten die Fäden sehr deutlich zutage; *Michaelis* hat sie in seinen oben erwähnten Untersuchungen an der Mäuseparotis eingehend studiert; doch ist hier nicht der Ort für eine eingehende Darstellung seiner Resultate, da die vermittelst der vitalen und supravitalen Färbungsmethoden gewonnenen Einblicke in den Drüsenmechanismus in einem besonderen Abschnitt dieses Werkes behandelt werden. Nur soviel sei erwähnt, daß das Auftreten solcher Fadengebilde stets im Zusammenhange mit der Tätigkeit der Drüsen bzw. mit dem bei der Tätigkeit zu beobachtenden Er-

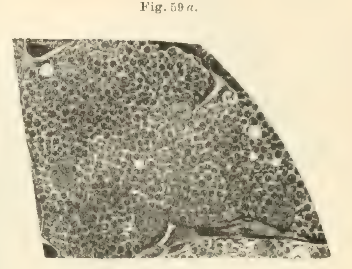
[1]) An dieser Stelle ist bei der Schilderung der Vorgänge in den Drüsen neugeborener oder sehr jugendlicher Tiere die geringere Füllung der Drüsenzellen mit Granulis bzw. das Vorhandensein einer basalen granulafreien Zone, auch im Ruhepräparat, nicht besonders erwähnt worden.

[2]) *L. Michaelis,* Arch. f. mikr. Anat. Bd. 55. S. 588 (1900).

scheinen von kleineren Körpern (Nachschub) beobachtet wurde (siehe auch unten).

Sehr eingehend wurden die Veränderungen der Ohrspeicheldrüse bei der Tätigkeit studiert durch *Altmann* an Präparaten, hergestellt nach Fixation mit dem OsO_4-Kalibichromatgemisch durch Fuchsinpikrinfärbung; bei ihrer Schilderung wird auch noch auf schon oben behandelte Objekte, vor allem auf die Natterdrüsen zurückzugreifen sein. Das *Altmann*-Präparat der Ruheparotis (Katze) zeigt, ähnlich wie die Augendrüse der Ringelnatter, die Azini vollständig erfüllt von graugelben Körnern, zwischen denen sich wabenförmig das rot gefärbte intergranuläre Protoplasma hinzieht; an der Zellbasis und um den daselbst liegenden ungefärbten, nur im Pikrinton erscheinenden Kern ist dieses Protoplasma in etwas größerer Mächtigkeit vorhanden. Durch geeignete Pikrindifferenzierung — eventuell unter Zuhilfenahme der Wärme (s. früher) — läßt sich bei den Natterdrüsen das intergranuläre, basale und perinukleäre Plasma in Züge allerfeinster Körnchen auflösen, und zwar gilt dies sowohl von dem Protoplasma der Zellen in den eigentlichen Drüsenstücken als in den Ausführungen. An dem intergranulären Plasma der Katzen- und Hundeparotis gelingt dies vorläufig noch nicht, doch scheint mir *Altmanns* Ansicht plausibel, daß dies nur Mangel der Methode ist, daß auch hier solche Körnchen vorhanden sein werden. Andrerseits bin ich überzeugt, daß das intergranuläre Plasma keineswegs nur aus solchen Körnchen besteht, sondern daß diese eingebettet liegen in das — innerhalb gewisser Grenzen — homogene Protoplasma und nur Abscheidungen desselben sind.

Fig. 59 *a*.



Parotis der Katze.
Die Granula sind im Originale graugelb, die Intergranularsubstanz rot, ebenso ist letztere gefärbt in Fig. 59 *b*, *c*, *d*, jedoch haben hier auch die Granula den gleichen Fuchsinton. Ruhebild, bzw. Erholungsbild 36 Stunden nach 0·05 *g* Pilokarpin. (Teil von Fig. 2, Taf. XXVI aus *Altmann*, Elem. Org.)

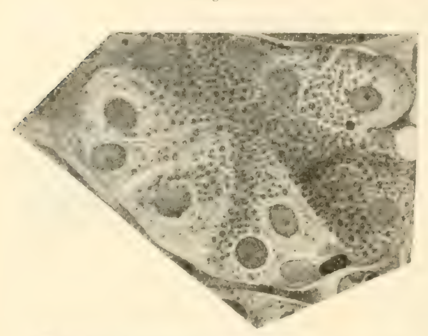
Das Erholungsbild kann für das Ruhebild stehen; Unterschiede individueller Natur treten in beiden auf in bezug auf die mehr oder weniger starke Entwicklung der intergranulären Substanz.

Siehe auch hierfür und für das Folgende die Taf. XXIV—XXVI, sowie für die Natterdrüsen Taf. XXIII des *Altmann*schen Hauptwerkes.

Wie oben erwähnt, erkennt man im frischen Präparat die Speichelröhren der Ohrspeicheldrüse an der Auskleidung mit Reihengranulazellen, wobei auf die geringere Größe und das mattere Aussehen dieser Körner, die sich also chemisch von den reifen Sekretgranulis unterscheiden, hingewiesen wurde. Dem entspricht nun, daß im Fuchsinpikrinpräparat der Ruheparotis diese Reihengranula den roten Fuchsinton zeigen, dadurch fallen die Speichelröhren auch sofort in dem graugelben Ton der Präparate

auf. Zum Unterschiede von den Natterdrüsen findet man im Lumen der Ausführungsgänge (Speichelröhren) keine Granula, dieselben werden entweder in den Azinuszellen selbst oder sofort nach ihrem Austreten in die Speichelröhren gelöst (s. auch unten). Um nun Drüsen in verschiedenen Stadien der Tätigkeit zu erhalten, injiziert man Katzen, nach 24stündigem Hungern, gleiche Dosen (z. B. je 50 *mg*) von salzsaurem Pilokarpin und tötet die Tiere nach 1, 2, 3, 6, 9, 24 und 36 Stunden, oder entnimmt ihnen nach den gleichen Intervallen die Drüsenstücke in Chloroformnarkose. Es sei gleich anfänglich bemerkt, daß in allen Stadien bis 16—24 Stunden nach der Applikation des Giftes eine erhebliche Verkleinerung der Drüsenacini zutage tritt; den höchsten Grad erreicht sie in der 2.—4. Stunde und erst nach 24—36 Stunden kann man wieder auf das Ruhebild rechnen. Im einzelnen spielen sich die Vorgänge wie folgt ab: 1 Stunde p. I. findet man Zellen und Azini wenig verkleinert, alle graugelben Granula verschwunden und an ihrer Stelle erfüllen die Zellen rote Körner (Fuchsinton) von sehr wechselnder Größe, die aber nie das Kaliber der Ruhegranula erreichen. Zwischen den Körnern befindet sich in größerer oder geringerer Mächtigkeit eine homogene Substanz von blaßem oder gesättigterem Pikrinton, in welche zahlreiche rote Fäden und allerfeinste rote Körnchen eingestreut sind; am reichlichsten ist diese Substanz an der Basis der Zellen, bzw. in der perinukleären Zone anzutreffen. Hie und da bemerkt man helle Lücken in den Azinis. 2 Stunden p. I. findet man Zellen und Azini noch mehr verkleinert, den Gehalt an roten Körnern viel geringer, dagegen die Zahl der Fäden kaum vermindert; helle Lücken trifft man in großer Anzahl, doch ist dieser Befund keineswegs konstant. Als das Maximum der Erschöpfung sieht *Altmann* das Stadium der Drüse 36 Stunden p. I. an: die roten Körner sind eher zahlreicher als vorher, aber nur in kleinem oder kleinstem Kaliber vertreten, rote Fäden findet man nur bei genauer Durchmusterung der Präparate; die hellen Lücken sind auch weniger zahlreich. 6 Stunden p. I. trifft man etwa die gleichen Bilder, wie nach 2 Stunden, indem sowohl die roten Körner als die Zellen und Azini wieder an Volumen zugenommen haben, desgleichen finden sich wieder Fäden vor. Daß hier ein Regenerationsstadium der Drüse vorliegt, ergibt sich nicht nur aus dem Bilde selbst,


Fig. 59 *b*.



1 Stunde nach Pilokarpin, entspricht auch dem Erholungsstadium 9 Stunden nach der Injektion von Pilokarpin. (Teil von Fig. 2, Taf. XXIV aus *Altmann*, l. c.)

sondern auch aus den in gleichem Sinne fortschreitenden Befunden der noch später getöteten Tiere: *Altmann* gibt die Darstellung der Verhältnisse 9 Stunden p. I., die in bezug auf Größe der Zellen und Azini, Zahl und Kaliber der Körner, sowie Ausbildung der Fäden dem Stadium 1 Stunde p. I. entsprechen. Je nach der Individualität der Tiere kehrt die Drüse nach 24—36 Stunden zum Ruhestadium zurück.

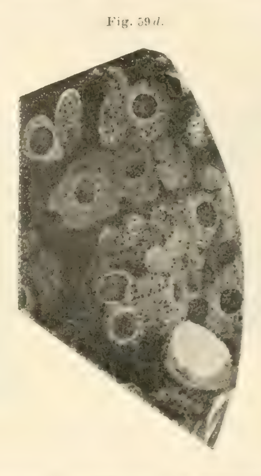
Die Deutung, welche *Altmann* den Bildern dieser einzelnen Stadien gibt, ist folgende: I. Stadium (1 Stunde p. I.). Die graugelben Körner sind in das Sekret übergegangen und die roten durch Nachwuchs vom intakten Protoplasma an ihre Stelle getreten, ohne jedoch bei der Rapidität des

Fig. 59 *c*.



2 Stunden nach Pilokarpin, entspricht auch dem **Erholungsstadium 6 Stunden nach der Injektion von Pilokarpin.**
(Teil von Fig. 1, Taf. XXV aus *Altmann*, l. c.)

Fig. 59 *d*.



3 Stunden nach Pilokarpin. Erschöpfungsstadium.
(Teil von Fig. 2, Taf. XXV aus *Altmann*, l. c.)

Vergiftungsprozesses völlig zu reifen Sekretkörnern sich ausbilden zu können; sie sind deshalb nicht von so gleichmäßiger Größe, wie die Sekretkörner der Ruhedrüse und haben ihre spezifische Fuchsinreaktion noch nicht verloren. An Stelle der in der Ruhe undefinierbaren roten Intergranulärsubstanz sind Fädchen und kleine Körnchen getreten, welche hier, wie auch sonst, für den Nachwuchs neuer Sekretkörner zu sorgen haben. Der Gang scheint so zu sein, daß, wenn nicht immer, so doch häufig sich aus den primären Granulis des intakten Protoplasmas zunächst Fäden bilden, diese durch Zerfall kleine Körner geben, welche durch Wachstum und Assimilation sich zu Sekretkörnern umwandeln . . . . . Der Zweck der vegetativen (zum Unterschied von den persistierenden animalen Nerven- und Muskelfibrillen nennt *Altmann* diese nicht persistierenden

Fäden „vegetative“) Faden ist augenscheinlich der, die Erzeugung einer größeren Zahl neuer Granula in kürzerer Zeit zu begünstigen . . . . . Erschöpft sich die Drüse durch die Reizung des Giftes mehr und mehr, so sieht man die Regenerationskraft des Organs mehr und mehr zusammensinken (Stadium II, 2 Stunden p. I.; die völlige Erschöpfung: Stadium III, 3 Stunden p. I.). Mit der Erholung wechseln die Bilder in umgekehrter Reihenfolge, bis schließlich aus den fuchsinophilen Körnern die nicht fuchsinophilen, daher durch Pikrindifferenzierung graugelb werdenden Sekretkörner der Ruhedrüse hervorgehen. Die hellen Lücken, welche in unregelmäßiger Weise in den Stadien lebhafter Sekretion in den Zellen hervortreten, entstehen nach *Altmann* durch Stauungen des Sekretes; er erhielt sie in großer Anzahl, wenn er vor der Pilokarpininjektion den Duct. Stenonianus unterband. *Altmann* gibt noch an, daß die Katze (sowohl für die Parotis, als auch für die Submaxillaris und das Pankreas) mit wunderbarer Exaktheit auf Pilokarpin reagiert — die Frage, ob aber die hier beschriebenen Prozesse auch für die physiologische Tätigkeit der Drüse gelten, oder ob sie vielleicht nur abnorme, gleichsam pathologische Vorgänge darstellen, erwägt er an diesem Orte nicht. Dazu ist nun einmal zu bemerken, daß ich ähnliche Bilder der Parotis — wenn auch dem Grade nach verschieden — erhielt bei Katzen nach einer reichlichen Fleischmahlzeit (Katzen kauen bekanntlich gröbere und nicht weichgekochte Fleischstücke recht ordentlich, im Gegensatz zu den, alles ungekaut hinabschlingenden Hunden). Weiterhin ist, wie oben beschrieben, an unserer, wie an vielen anderen Drüsen, in vivo bei physiologischer Tätigkeit (vgl. auch unten *Altmanns* Untersuchungen an den Geschlechtsdrüsen von Triton zur Brunstzeit) Schwund der Sekretkörner, der Nachschub kleinerer Körner, das Auftreten von Fäden, zumal im basalen, granulafreien oder granulaarmen Protoplasma ja oft gesehen worden. Anknüpfend an meine Beobachtung nach starker Fleischmahlzeit möchte ich aber hervorheben, daß ich in diesem Präparat — welches in OsO_4 ClNa mit Zusatz von Kalibichromat und einer Spur Salpetersäure fixiert und dessen Schnitte mit der von *Knoche* modifizierten *van Gieson*schen Methode gefärbt waren (s. früher die Methodik) — einiges erkennen konnte, was die *Altmann*-Präparate nicht zeigen, nämlich das in besonderer Färbung hervor-

Fig. 60.



Gl. parotis einer erwachsenen Katze (tätige Drüse) (modifizierte *van Gieson*-Färbung) nach *Metzner*. *Nagels* Hdb., II. 2. Taf. II. Fig. 2. Teilweise photographische Reproduktion. S = Speichelrohr mit Schaltstück, das mit Sekret gefüllt ist; letzteres setzt sich rückwärts in den Acinus und in die Zellen fort.

tretende Sekret (vgl. dazu die beistehende Fig. 60). Man findet in diesem Präparat kontinuierliche Sekretstraßen von dem Lumen der Schaltstücke (Anfangsstücke der Speichelröhren) bis in die Azinuszellen hinein (grauer Farbton). Dort zieht sich das Sekret in allerfeinsten Linien zwischen die Granula bzw. die sie umgebende Protoplasmamasse hinein; zumeist aber imponiert es als Tropfen und Tröpfchen, auf dem Schnittbilde meist intrazellulär liegend; aber an manchen Stellen erhält man den Eindruck bei Gebrauch der Mikrometerschraube, als ob das Sekret perizelluläre Kanäle (Sekretkapillaren) fülle. Diese Präparate lehren nun mit aller Deutlichkeit, daß eine intrazelluläre Lösung der Granula bei der Sekretion statthat und sie deuten weiter darauf hin, daß wohl in den breiten Protoplasmamassen zwischen den fuchsinophilen Körnern der *Altmann*-Präparate — welche hier im Safraninton erscheinen — auch Sekret, durch Imbibition, enthalten ist; es gibt also die *Altmann*sche Methode nicht eine volle Differenzierung der im Plasma auf andere Art und Weise darstellbaren Gebilde. Andrerseits treten mit der modifizierten *van Gieson*-Färbung die Fäden nicht oder nur unvollkommen hervor.

Was nun die Deutung der in der tätigen Parotis auftretenden kleinen und kleinsten Körner sowie der Fadengebilde betrifft, so ist vor allem daran zu erinnern, daß wir die gleiche Erscheinung in allen darauf untersuchten Drüsenzellen wiederfinden. Es wurden Andeutungen schon oben gegeben bei den Gl. orbitalis, retrolingualis (subling. monostomatica), Submaxillaris, zum Teil nach eigenen Beobachtungen frischer Präparate, zum Teil nach denen anderer Autoren; diese werden ergänzt durch das, was an Leber, Darmepithel, Pankreas, Speicheldrüsen, Milchdrüse, Eileiterdrüse u. a. vermittelst fixierter und gefärbter Präparate sowohl, als am lebenden und überlebenden Objekt studiert wurde.

Es seien hier aus *Altmanns* Hauptwerk noch genannt die Taf. XXVIII und XXIX (Gl. submaxillaris der Katze), weiterhin Taf. XX und XXI (Bauchdrüse von Triton taeniatus, siehe auch unten) und Taf. XXX (Pankreas der Katze) sowie die zugehörigen Textabschnitte S. 107 u. ff.

Was die Körnchen verschiedenen Kalibers als Vorstufen der Sekretgranula betrifft, so möchte ich den von mir und anderen oft beobachteten Umstand anführen, daß die kleinsten Körnchen im basalen Plasma auftauchen und daß mit dem Vorrücken nach dem Lumen zu das Kaliber und auch die Zahl derselben wächst bei den Drüsen, die einen Übergang der Granula in das Sekret oder wenigstens in das Lumen der Endstücke zeigen (vgl. die Schleimdrüsen) oder bei denen — wie z. B. beim Pankreas — nur die dem Lumen zunächst gelegene Körnerreihe gelöst wird. Gerade beim Pankreas ist von *Kühne* und *Lea*[1]) der Nachschub mehr basal gelegener Körnchen zum Ersatz der in Lösung gegangenen, am freien Rande gelegenen Zymogenkörner in vivo mit aller Deutlichkeit gesehen worden. Dort, wo die Lösung der Granula sich nicht nur in

---

[1]) *Kühne* und *Lea*, Untersuch. a. d. Physiol. Instit. Heidelberg. II (1882).

einem am Lumen gelegenen Saume vollzieht, sondern im größten Teile der Zelle an vielen Granulis zugleich Platz greift — was mir für die Parotis zuzutreffen scheint —, da wird auch eine Anordnung nach der Größe in der Richtung Basis-Lumen fehlen und werden die Körnchen verschiedensten Kalibers durcheinander liegen. Doch habe ich auch hier (bei der Parotis) oft die perinukleäre Zone bevorzugt gesehen als Ansammlungsort der kleinsten Körnchen. Weiter möchte ich anführen für die Entwicklung der großen Granula aus den kleinen Körnern die Änderung der mikroskopischen Reaktion, die mit dem Wachstum einhergeht. Wie schon früher erwähnt, kann man die kleinsten, basal gelegenen Körnchen in den Zellen der Schleim- oder Schleimspeicheldrüsen oft kaum erkennen, da ihre Farbe fast genau die des homogenen Protoplasmas (grün bis grüngelb) ist; mit ihrer Vergrößerung und Verlagerung gegen das Lumen zu nehmen die Körner einen grünlichblauen, dann blaugrünen, weiter opakblauen Ton an, bis sie in dem Blauviolett der reifen Granula in den obersten Zellteilen erscheinen.

Was nun die Fadengebilde als Muttersubstanz oder als Intermediärstadium der fuchsinophilen Körner anlangt, so ist einmal zu betonen, daß das, was früher (*Pflüger, Heidenhain*) als Fäden- oder Stäbchenformationen in den Zellen der Niere, der Speichelröhren etc. beschrieben wurde, neuerdings als Körnerreihen — eventuell mit verbindenden feinen Fäden — erkannt wurde. Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß noch manche der nicht gestreckt, sondern gekrümmt oder verschlungen auftretenden Fäden in Körnchenzüge aufgelöst werden mögen. Andrerseits sehen wir z. B. beim Pankreas mit der Abnahme der Zymogenkörner bei der Tätigkeit der Drüse, wie die Plasmakörnchen so auch die Fadengebilde — welche hier ebenfalls in vivo beobachtet wurden — zahlreicher werden. *Mouret*[1]), der die kleinen Körnchen und Fäden im Pankreas des Frosches ebenfalls wenig zahlreich in der mit Zymogenkörnern gefüllten Drüse fand, dagegen sie sich vermehren sah in den Zellen, deren Zymogenkörner-(Granula-)Gehalt sich verringert hatte, stellt sich auf *Altmanns* Standpunkt: er faßt kleinste Körnchen und Fäden unter dem Namen „präzymogene Substanz" zusammen; die fädige präzymogene Substanz verwandelt sich in feine Körnchen, die sich im Protoplasma verbreiten, dort wachsen und reifen, um wahre Zymogenkörner zu werden.

Daß der Zerfall von Fäden in Körnerreihen im überlebenden Präparat gesehen wurde, beweist an sich natürlich nichts — es kann dies ebensogut eine Absterbeerscheinung sein und ist auch von den Autoren vielfach als solche gedeutet worden. Aber sie bleibt beachtenswert im Zusammenhange mit dem obigen.

Um neben *Mouret*, der ja auch an fixiertem Material seine Untersuchungen anstellte, noch ein weiteres Beispiel aus dem Hauptwerke von *Altmann*, des Begründers dieser Anschauungen, anzuführen, so sei auf

[1]) *Mouret*, C. r. Soc. Biol. T. **46**. p. 733—34 (1894) und T. **47**. p. 35—36 (1895).

dessen Beobachtungen an den Geschlechtsdrüsen, speziell an der Bauchdrüse von Triton taeniatus hingewiesen (vgl. Element. Organ. S. 134 u. ff. sowie Taf. XX und XXI). Wir sehen hier in prägnanter Weise eine Zunahme der Fadengebilde parallel gehen mit der Abnahme der Sekretgranula zur Brunstzeit, die ja für diese Drüsen eine Zeit äußerst gesteigerter Tätigkeit ist. Daß hier die verschiedenen Bilder verschiedene funktionelle Zustände der Drüse darstellen, ergibt sich — wie *Altmann* wohl mit Sicherheit schließt — aus den Umständen ihrer Gewinnung. Denn während wir zur Brunstzeit vom gleichen Tier annähernd gleiche Bilder erhalten, sind dieselben bei verschiedenen Tieren so verschieden, daß wir, ausgehend von Zellen, die prall gefüllt, mit reifen Sekretkörnern, kaum eine Spur basalen Plasmas zeigen, alle Übergänge finden des Wachsens der basalen Zone und ihrer Erfüllung mit zahlreichen fuchsinophilen Fäden bis zum völligen Schwund der Sekretgranula oder wenigstens bis zur Beschränkung ihres Vorkommens auf einen schmalen, das Lumen begrenzenden Saum. In solchen fast oder gänzlich granulafreien Zellen finden sich dann zwischen den fuchsinophilen Fäden allerkleinste Körnchen gleicher Reaktion eingestreut.

Methodisches zur Physiologie des Pflanzenwachstums.

Von **V. Vouk**, Zagreb (Agram).

I. Anzucht und Kultur der Pflanzen im Laboratorium.

Beim Studium verschiedener Wachstumsvorgänge wird der Physiologe wohl in den meisten Fällen seine Versuchspflanzen selbst im Laboratorium zur Entwicklung bringen, da er auch die Ernährungsbedingungen, unter denen die Pflanze steht, keinesfalls außer acht lassen darf. Wo ein Versuchsgarten oder ein größeres dementsprechend eingerichtetes Laboratorium vorhanden ist, wird der Experimentator die Arbeit der Anzucht und Kultur der Versuchspflanzen am zweckmäßigsten dem erfahrenen gärtnerisch geschulten Gehilfen überlassen, doch wo ein solcher nicht bei der Hand ist, muß auch der Experimentator selbst die nötigen Methoden und Handgriffe kennen, um seine Objekte normal zur Entwicklung zu bringen.[1]

Mit Vorliebe werden zu Wachstumsversuchen die Keimlinge verschiedener Pflanzen benützt, und zwar gibt es eine Reihe von Pflanzenkeimlingen, welche sich in jeder Richtung hin für die erwähnten Zwecke als besonders geeignet gezeigt haben und die in den botanischen Laboratorien als „Versuchskaninchen" gelten. Von diesen sind zu nennen:

Bohne, verschiedene Arten, z. B. Phaseolus vulgaris, Ph. multiflorus;
Erbse, Pisum sativum;
Wolfsbohne oder Lupine, Lupinus albus;
Feuerbohne, Vicia faba;
Kürbis, Cucurbita pepo;
Weizen, Triticum, verschiedene Sorten;
Gerste, Hordeum vulgare;
Mais, Zea, Mais;
Senf, Sinapis alba;
Rettig, Raphanus sativus;
Sonnenblume, Helianthus annuus;
Rizinus, Ricinus communis; usw.

Bei der Benützung der verschiedenen Getreidearten und Kulturleguminosen (Bohnen, Erbsen usw.) ist stets notwendig, die Kulturvarietät bzw. die Rasse im Versuchsprotokoll zu notieren, da die Unterschiede bezüglich der Wachstumsverhältnisse oft bei einer Art recht beträchtlich sind. Man experimentiert in der neuesten Zeit sogar auch mit „reinen Linien". Außer-

---

[1]) Zu diesem Zwecke ist auch das Buch von *P. Esser*, „Das Pflanzenmaterial für den botanischen Unterricht", I. Teil, „Anzucht, Vermehrung und Kultur der Pflanzen" zu empfehlen.

dem soll bei solchen Experimenten auch die Bezugsquelle wie auch das Alter des Samenmaterials erwähnt sein.

Die Prüfung des Samenmaterials auf Keimfähigkeit. Es ist wichtig, daß das zu Versuchen benützte Samenmaterial gut keimfähig ist; daher ist es auch notwendig, daß der Experimentator die Samen auf die Keimfähigkeit prüft. Dem Physiologen genügt zu diesem Zwecke die einfachste Art und Weise der Prüfung auf Keimfähigkeit, denn ihm handelt es sich nicht darum, den Wert des Samens zu bestimmen, sondern die Keimfähigkeit kennen zu lernen, die man sogar in einigen Fällen im Versuchsprotokoll notieren soll.

Selbstverständlich werden zu Versuchen gesunde, nicht eingetrocknete und geschrumpfte Samen genommen. Der Same muß zunächst einquellen, wovon die Grassamen ausgenommen sind. Die Quellungsdauer variiert zwischen 6—12 Stunden je nach der Dickwandigkeit der Samenschale, wobei beachtet werden muß, daß die Samen nicht mit allzu hoher Wasserschicht übergossen werden. Am zweckmäßigsten nimmt man dazu flache Glasschalen und übergießt die Samen mit einer 1—2 *cm* hohen Wasserschichte. Nach der Quellung kommen die Samen in ein passendes Keimbett. Als Keimbett werden Glasschalen mit Sand, Erde, Sägespäne oder Fließpapier und Flanelllappen benützt. Es sind auch von verschiedenen Autoren für diese Zwecke eigene Keimapparate konstruiert worden (siehe *C. O. Harz:* Landwirtschaftliche Samenkunde, 1885 oder *F. Nobbe:* Handbuch der Samenkunde. Berlin 1876), doch für unsere physiologischen Versuchszwecke genügen bloß flache Glasschalen, belegt mit Sand oder Filtrierpapier, oder das letztere allein. Man legt einfach die Samen zwischen befeuchtetes Filtrierpapier (*Schleicher & Schüll* Nr. 597 u. 598) und stellt sie auf einen auf 18—22° C temperierten Ort. Es werden in der Regel 100 oder 200 Samen ausgelegt und die Keimung wird täglich beobachtet. Die Notizen über den Verlauf der Keimung können nach folgendem Muster (*Harz* l. c. S. 300) gemacht werden.

Keimversuch

mit Weizen (Sorte ....) den 5. April 1913, 9 Uhr früh, 100 Stück eingequollene Samen ausgelegt.

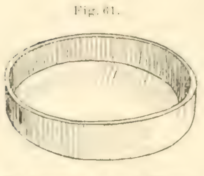
Nach Tagen	Nach Stunden	keimten	faulten	Temperatur
1	—	—		18°
2	—	15	—	18°
3	—	48	—	17°
4	—	21	—	17°
5	—	5	—	18°
6	—	1	2	"
7	—	—	1	"
8	—	—	5	17—19°
9	—	—	1	18°
		91%	9%	

Die Samen sind daher 91% keimfähig und die mittlere Keimzeit beträgt demnach 3·26 Tage. Es kommt sehr selten vor, daß 100% Samen keimfähig ist, es genügt aber 90% Keimfähigkeit. Es sind nämlich fast immer mitunter auch „taube" (ohne Embryonen) Samen, die überhaupt nicht keimfähig sind.

Um die Temperatur während des Keimversuches konstant zu halten stellt man die Keimbette in einen Thermostaten, die in jedem Labotatorium vorhanden sind. Es ist zweckmäßig, wenn ein solcher Thermostat eine Doppeltür hat. Die innere Tür soll nämlich eine Glastür sein, denn bei gewissen Samen ist zur Keimung auch Licht notwendig.

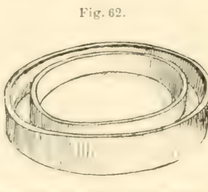
Wenn man jahrelang mit gleichem Samenmaterial gleicher Provenienz experimentieren will, so empfiehlt es sich, auch die Samen gut aufbewahrt zu halten. *A. Meyer* empfiehlt zu diesem Zwecke das Aufbewahren über Chlorkalzium.[1] Nach *Meyers* Versuchen keimten die über Chlorkalzium aufbewahrten Samen von Medicago sativa noch nach 11 Jahren mit 85%, gegen 88·3% im ersten Jahre. Weniger günstig waren seine Versuche mit fettreichen Samen. So keimten auf dieselbe Art getrocknete Samen von Brassica oleracea nach 11 Jahren nur mit 54·8% gegen 98% im ersten Jahre.

Fig. 61.



Die Keimschale nach Wiener Typus.

Fig. 62.



Die Keimschale nach *Molisch*.

Das Auskeimen der Samen. Nach der gründlichen Prüfung des Samenmaterials werden die Samen zur Keimung gebracht. Es sind in verschiedenen Laboratorien verschiedene Methoden üblich, sogar auch verschiedene Keimapparate, wie oben erwähnt, konstruiert worden, doch werden uns in allen Fällen die einfachsten Methoden genügen. Es sind zunächst die Keimschalen zu erwähnen, von welchen die zweckmäßigsten die **Keimschalen nach Wiener Typus** sind, wie sie seit Jahren von *Wiesner* und *Molisch* im Wiener pflanzenphysiologischen Institute in Verwendung stehen. Diese Keimschalen (Fig. 61 und 62) sind aus Ton angefertigt und nur von außen glasiert. Der Durchmesser beträgt 30, 40 oder 50 *cm*. Speziell ist für gewisse Fälle der zweite Typus von *Molisch*[2] zu empfehlen, da in diesem die Feuchtigkeit reguliert wird. Diese Keimschale enthält in einer Entfernung vom äußeren Rand (8 *cm*) einen aus nichtglasiertem Ton angefertigten Ring, so daß nur die innere Schale als Keimbett benützt wird und der äußere Ring nur das Wasser enthält, das entweder mittelst Streifen von Filtrierpapier mit dem Keimbett verbunden ist, oder wenn,

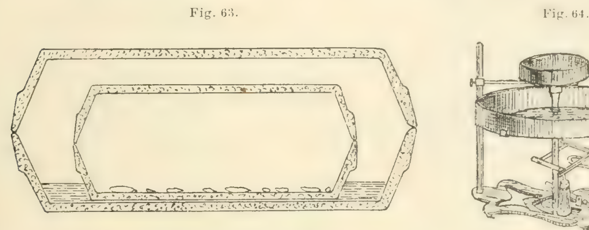
[1] *Adolf Meyer*, Über das Konservieren des Keimvermögens. (Journal f. Landwirtschaft 54. 1906.)

[2] *H. Molisch*, Ein neuer Blumentopf. Öst. bot. Zeitschr. 1878.

wie erwähnt, der Ring unglasiert, ist auch dies überflüssig, da das Wasser durch den porösen Ton langsam diffundiert und die Feuchtigkeit konstant gehalten wird.

Ähnliche Keimschalen benützt auch *Ganong*[1]) in der Form des sog. Germinators. In die aus porösem Ton gemachte Tonschale werden auf Filtrierpapier die Samen ausgesetzt, die Schale wird mit einer gleichen anderen Schale zugedeckt und dann wieder in eine zweite größere Tonschale hineingestellt, die eine Schichte von Wasser enthält und wieder mit einer zweiten Tonschale zugedeckt wird (Fig. 63). Die konstante Feuchtigkeit wird bei dieser Vorrichtung auf die gleiche Art gehalten, wie bei der Keimschale von *Molisch*. Für gewisse physiologische Versuche ist die konstante Feuchtigkeit während der Keimung von großer Bedeutung. In solchem Falle kann man den von *Grevillius* konstruierten Keimapparat zur Erhaltung konstanter Feuchtigkeit[2]) benützen. Als Keimbett dient eine Zinkblechschale, die auf einem Wagebalken ruht. Über dem Keimbett befindet sich ein zentrisch aufgestelltes Gefäß aus Glas oder

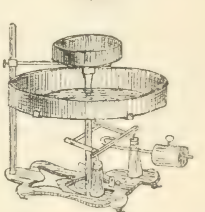
Fig. 63.





Germinator (Keimapparat) nach *Ganong*.

Fig. 64.



aus Metall, das als Wasserreservoir dient. In der Mitte des Bodens des Wasserbehälters befindet sich eine konische Öffnung, die durch einen kegelförmigen, nach unten herausragenden Stöpsel dicht verschlossen wird. Unter dieser Öffnung ist in der Mitte des Keimbettes auf einer kurzen Blechsäule eine kleine Blechplatte befestigt und über diese sind Streifen von Fließpapier nach allen Seiten verteilt (Fig. 64). Wenn das Keimbett schon eine bestimmte Feuchtigkeit besitzt, wird die Wage mittelst des verschiebbaren Gewichtes in Gleichgewicht gesetzt und der Behälter in solche Höhe eingestellt, daß der Kegel die Oberfläche des Keimbettes bzw. der Blechplatte mit Fließpapier leicht berührt. Wenn das Wasser verdunstet, wird sich der Wagearm mit dem Keimbett heben und durch Andrücken des Kegels den Wasserbehälter ein wenig öffnen. Das Wasser fließt nun über die Blechplatte und verteilt mittelst Filtrierpapierstreifen gleichmäßig

[1]) *F. W. Ganong*, A laboratory course in plant physiology. Sec. Ed. New York Henry Holt and Company. 1908. p. 210.

[2]) *A. J. Grevillius*, Keimapparat zur Erhaltung konstanter Feuchtigkeit im Keimbette während einer beliebig langen Zeit. Beih. z. Bot. Zentralbl. XII. 1902. S. 289—292.

die Feuchtigkeit. Wie das ursprüngliche Wasser ersetzt wird, so stellt sich die Wage wieder in Gleichgewicht und der Wasserbehälter schließt sich. So wird das verdunstete Wasser automatisch ersetzt und die Feuchtigkeit des Keimbettes wird auf diese Weise auf einem konstanten Niveau gehalten.[1]

Die Beschaffenheit von Sägespänen. Außer gewöhnlichem weißen Filtrierpapier werden als Keimbett sehr oft auch Sägespäne benützt. Es ist nicht ganz gleichgültig, was für Sägespäne dazu benützt werden. Kieferspäne allein oder Beimengungen mit Kieferspänen sind wegen dem Harzgehalt, auch Späne von stark gerbstoffhaltigem Holz wie z. B. von Eichen sind nicht zu brauchen. Zu empfehlen sind Pappel- und Buchenspäne. Es ist auch die Qualität der Sägespäne zu berücksichtigen. Grobe, aus feinem herausgerissenen Spreißel bestehende Späne verwunden leicht, zu fein geriebene wieder backen leicht zusammen. Am besten sind die mittelfeinen Sägespäne, die man durch längeres Reiben im feuchten Zustande zwischen den Händen zur Erzielung eines homogenen Keimbettes zweckmäßig präpariert hat.

Wenn Erde als Keimbett verwendet wird, so benützt man am zweckmäßigsten schwarze, humusreiche Gartenerde, wie sie bei Kultur von Gewächshauspflanzen gebraucht wird. Die Erde soll womöglich homogen gerieben sein und darf nicht in der Keimschale oder im Blumentopf eingestampft werden, sondern in diese nur locker gefüllt sein. Selbstverständlich muß man für genügende gleichmäßige Feuchtigkeit der Erde sorgen.

Die Methoden der Beobachtung des Wurzelwachstums.

Zunächst ist die allgemein gebräuchliche Methode der Kultur der Wurzeln im feuchten Raume anzuführen. An den geschliffenen Stöpsel eines hohen Glaszylinders werden Korkscheiben befestigt. Die kleinen im Wasser gereinigten Keimlinge mit höchstens 1 *cm* langen Wurzeln werden mit vernickelten Stecknadeln in einem kleinen feuchten Wattabausch gehüllt fixiert, so daß die Wurzel gerade nach abwärts wachsen kann. Am Boden des Gefäßes befindet sich eine 1—2 *cm* hohe Wasserschichte. Im auf diese Weise hergestellten feuchten Raume wachsen die Wurzeln normal und sind auch der direkten Beobachtung zugänglich.

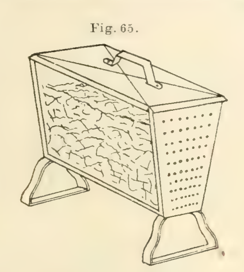
Zur Beobachtung des Wurzelwachstums in Erde oder in feuchten Sägespänen verwendet man am besten den sogenannten *Sachs*schen Keimkasten, wie ihn die Fig. 65 darstellt. Das Gestell dieses Kastens besteht aus starkem Zinkblech. Die Wände sind etwa 10° gegen den Horizont geneigt und bestehen aus Glasplatten. Der Boden des Kastens, die beiden schmalen Seitenwände sowie der Deckel sind auch aus Zinkblech hergestellt, aber mit zahlreichen Löchern versehen, um den Luftwechsel in der einzufüllenden Erde zu begünstigen. Die Größe des Kastens kann

[1] Der Apparat in dieser Konstruktion ist von der Firma *Max Kaehler & E. Martini*, Berlin W., Wilhelmstraße 50, angefertigt worden.

verschieden sein. Der Kasten wird mit leichter, humöser Gartenerde oder mit Sägespänen gefüllt und die Keimlinge werden so eingesetzt, daß die Hauptwurzel der Glaswand anliegt. Da die Wurzel infolge Schwere senkrecht wächst und die Glaswände schief gestellt sind, so legt sie sich an die geneigte Glaswand und bleibt sichtbar. Das Wachstum der Wurzel kann man nun genau beobachten.

Für kleine, zarte Wurzeln, wie die von *Sinapis*, *Brassica*, *Lepidium*, *Linum*, *Panicum* usw. empfiehlt *E. G. Pringsheim* die sogenannte Löschpapiermethode.[1]) Man bringt einfach die nicht eingequollenen Samen auf feuchtes Filtrierpapier, das an einer Glasplatte adhäriert. Bald nach-

Fig. 65.



*Sachs*scher Keimkasten.

Fig. 66.



Wasserkulturgefäß mit Organtin.

dem die Samen ausgekeimt sind, verankern sie sich mittelst Wurzelhaaren fest an das Substrat. Beste Dienste leistet das von *Schleicher & Schüll* fabrizierte schwarze Filtrierpapier oder verschiedene schwarze, gewebte Stoffe. Das gewöhnliche graue Herbar-Filtrierpapier muß man vorher gründlich auswaschen, und zwar so lange, bis es nicht mehr das Wasser bräunlich färbt.

Die Wasserkultur. Was die weitere Kultur der Keimlinge anbelangt, so verwendet man Methoden, die eben für bestimmte Zwecke geeignet sind. Die Methoden der Sand- und Wasserkultur sind am gebräuchlichsten. Diesbezüglich verweise ich auf die ausführliche Beschreibung dieser Methoden von *E. G. Pringsheim* im V. Band dieser Arbeitsmethoden.[2]) Ich möchte hier nur einige Vervollständigungen der Wasserkulturmethoden beschreiben. Außer den von *Pringsheim* beschriebenen gewöhnlichen und den *Pfeffer*schen Kulturgefäßen wird oft zweckmäßig die Organtinmethode

[1]) *E. G. Pringsheim*, Die Kultur auf Löschpapier als physiologisches Hilfsmittel. Zeitschr. f. biolog. Tech. u. Meth. (1912).

[2]) *E. G. Pringsheim*, Methodisches zur Biochemie der Pflanzen. Handb. d. biochemischen Arbeitsmethoden von *Abderhalden* (1912).

verwendet. Die breiten, sogenannten Einsiedegläser werden einfach mit weitmaschigem Organtin überspannt und die jungen Keimlinge werden in die Maschen des Netzes eingesetzt (Fig. 66). Wichtig ist es, daß das Organtin zuvor im warmen, säuerlichen Wasser gut gewaschen wird. Diese Methode wird besonders für kleine Pflanzen verwendet, da man in ein solches Gefäß auch 10—20 Pflänzchen einsetzen kann.

Fig. 67.

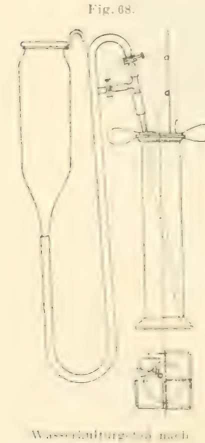


Wasserkulturgefäß nach *Ganong*.

Ganong[1]) beschreibt eine andere Art von Wasserkulturgefäßen, die er als zweckmäßig befunden hat. Er nimmt zu diesem Zweck größere Gefäße in der Form, wie sie Fig. 67 zeigt. Der Deckel des Gefäßes besteht aus hartem Paraffin, das durch eine Beimischung von Lampenruß geschwärzt ist. Der Deckel wird eigens für das Gefäß in einer Papierform gegossen und soll ungefähr 5 *mm* dick sein und einen vorspringenden Rand haben. Die Löcher werden mit heißem Eisen gebohrt, und zwar genau in der Größe der Keimlinge.

Für die weitere Adjustierung, wie z. B. Einhüllen der Gefäße in schwarzes Papier, gelten die allgemeinen Regeln der Wasserkultur.

Fig. 68.



Wasserkulturgefäß nach *Grégoire*.

Eine neue Konstruktion von Wasserkulturgefäßen, die in der landwirtschaftlichen Station in Gembloux allgemein verwendet werden, beschreibt *Grégoire*.[2]) Es sind zylindrische Glasgefäße von 1 *l* Inhalt und einer Höhe von etwa 50 *cm*, deren unterer Teil mit schwarzem Lack bestrichen ist, um die Einwirkung des Lichtes auf das Wurzelsystem auszuschalten. Die Pflanze wird zwischen 4 undurchsichtigen Gläsern befestigt, die zwei zu zwei senkrecht übereinandergestellt sind. Die beiden oberen Platten sind mit 2 Stahlfedern befestigt, welche am Rand des Gefäßes mit einem Eisendraht fixiert sind. Ein Ende des Drahtes ist nach aufwärts gebogen und dient als Schutzpfahl für die Pflanze. Je nach der Größe beziehungsweise Dicke der Pflanze kann man die Glasplatten auseinander schieben. Zum Ersetzen des verdampften Wassers und zur Durchlüftung der Nahrlösung dient die folgende Vorrichtung (Fig. 68): Zwei Platten, eine obere

[1]) *Ganong*, Plant Physiology, l. c. p. 117

[2]) *Ach. Grégoire*, Nouveau dispositif pour la fixation des plantes dans les cultures dans l'eau et pour la conduite des cultures. Annuaire de la Station agronomique de l'état à Gembloux Station de Chimie et de Physique agricoles. Bruxelles, p. 49 à 53 (1912).

und eine untere, sind so ausgeschnitten, daß sie zwischen sich und der Gefäßwand ein Dreieck freilassen. In dieser Öffnung steckt nun eine Glasröhre, welche bis zum Boden des Gefäßes reicht. Das Dreieck und die Öffnung werden mit einer paraffinierten Korkplatte zugedeckt: selbstverständlich geht die Röhre auch durch diese Korkplatte. Die Röhre ist mit einem Gefäß verbunden, das in einer entsprechenden Höhe über dem Wasserkulturgefäß aufgestellt wird und welches auch das zu ersetzende destillierte Wasser enthält. Die beiden Gefäße sind mit einem Gummischlauch verbunden, in welchem bei der Röhre ein T-Rohr eingesetzt ist, an dessen horizontalem Arm die Luft in das Wasserkulturgefäß eingetrieben werden kann. Im landwirtschaftlichen Institut von Gembloux werden solche Kulturen im Freien unter einem Schuppen mit Dach und Vorhang aus einem Jutestoff aufgestellt. Das Jutetuch läßt nur wenig Sonnenlicht hindurch und gibt einen genügenden Schutz gegen Regen und Wind.

Die gebräuchlichsten Nährlösungen für Wasserkulturen sind die folgenden[1]):

1. Die *Knop*sche Nährlösung.

1·00 *g* $Ca(NO_3)_2$,
0·25 „ KCl,
0·25 „ $MgSO_4$,
0·25 „ KH_2PO_4,
1000·00 „ dest. Wasser und Spuren von Eisen (einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung).

2. Die *Sachs*sche Nährlösung.

1000 *g* dest. Wasser,
1·0 „ KNO_3,
0·5 „ $CaSO_4$,
0·5 „ $MgSO_4$,
0·5 „ $Ca_3(PO_4)_2$.
Spuren von Eisen (wie oben).

3. Die *Pfeffer*sche Nährlösung.

1000 *g* dest. Wasser,
1·3 „ $Ca(NO_3)_2$,
0·33 „ KNO_3,
0·33 „ KH_2PO_4,
0·33 „ $MgSO_4$,
0·16 „ KCl.
Auf 7 beziehungsweise 3 *l* 3—6 Tropfen einer konz. Lösung Fe_2Cl_6.

---

[1]) Die Kritik der hier erwähnten Nährlösungen siehe bei: *W. Benecke*, Die *von der Crone*sche Nährlösung. Zeitschr. f. Botanik. Bd. 1 (1909).

4. Die *von der Crone*sche Nährlösung.

1000 *g* dest. Wasser.
1·0 „ KNO_3.
0·5 „ $CaSO_4$ + aq.,
0·5 „ $MgSO_4$ + aq.,
0·25 „ $Ca_3(PO_4)_2$.
0·25 „ $Fe_3(PO_4)_2$ + aq.

Fig. 69.



Bohnenkeimlinge. Links in der Laboratoriumsluft, rechts in reiner Luft (Original).

Die Verhütung der Einwirkung der schädlichen Laboratoriumsluft auf Keimpflanzen. Welche bedeutenden Schädigungen die gasförmigen Verunreinigungen (Leuchtgas, Azetylen, CO_2 usw.) der Laboratoriumsluft auf die Pflanzen ausüben, haben in einer Anzahl von Abhandlungen *Molisch*, *O. Richter* und *Neljubow* u. a. ausführlich dargestellt. Die moderne pflanzenphysiologische Methodik muß daher unbedingt für die Ausschaltung der schädlichen Laboratoriumsluft sorgen. Zur Illustration des Gesagten bringe ich hier eine Photographie (Fig. 69) von einem Versuch, der uns die weitgehende Schädigung der verunreinigten Laboratoriumsluft zeigen soll. Rechts sind die normal gewachsenen Bohnen und links die gleichen Pflanzen erwachsen in einer mit Leuchtgas verunreinigten Atmosphäre. Die Keimlinge sind um die Hälfte kleiner und sind bereits infolge starken Turgors bereits geplatzt. Es besteht heute kein Zweifel mehr, daß wir uns bei unseren Experimenten vor der schädlichen Laboratoriumsluft hüten sollen.

Die erste und wichtigste Regel soll für jeden Experimentator sein: die Samen und Keimlinge in einer reinen, von jeglichen Verunreinigungen freien Luft zur Entwicklung zu bringen.

Zu diesem Zweck soll zunächst im Experimentierraum selbst für eine genügende Durchlüftung gesorgt sein, außerdem soll auch die Gasleitung

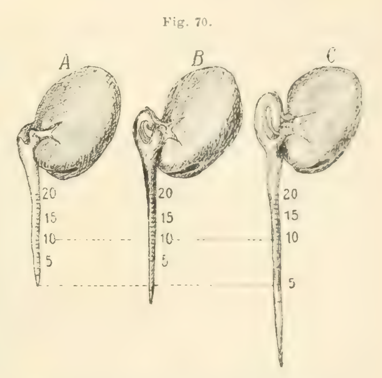
in einem solchen Raum vermieden werden und auch das chemische Zimmer des Laboratoriums soll vom Experimentierraum entfernt gelegen sein. Weiters ist zu empfehlen, die Keimlinge unter mit Wasser abgesperrten Glasglocken, die mit reiner Gewächshausluft gefüllt sind, zu halten. Wenn man den dunstgesättigten Raum vermeiden will, kann man statt mit Wasser die reine Luft mit Paraffinöl absperren (*Hocke*[1]). Es muß aber auch für tägliche Durchlüftung der Kulturen gesorgt werden; überhaupt soll man alle Maßregeln zur Vermeidung der Einwirkung der schädlichen Laboratoriumsluft treffen.

II. Die Methoden der Messung des Streckungswachstums.

Alle im Wachstum sich befindenden Pflanzenorgane strecken sich nicht gleichmäßig, ihr Wachstum zeigt die sogenannte große Wachstumsperiode.

Zur Messung dieses ungleichmäßigen Streckungswachstums benützen wir verschiedene Methoden, welche darin bestehen, daß auf den zu messenden Organen in gleichen Abständen schwarze Striche aufgetragen werden (Fig. 70).

Fig. 70.



Markierte Wurzel der Lupine und ihr Streckungswachstum (nach *Pfeffer*, Pflanzenphysiologie, II).

Das Freihandmarkieren geschieht mit Hilfe eines feinen Marderpinsels und der besten chinesischen Tusche. Bei Stengeln kann man auch den Farbstoff eines Patentkissenstempels benützen, da sich *Hocke* (l. c.) durch Vergleichsversuche mit Tusche von der Unschädlichkeit desselben überzeugt hat. Für dünne Wurzeln ist nur reine Tusche zu verwenden. Diese hat nur den Nachteil, daß sie schon bei schwacher Feuchtigkeit des Organes leicht verfließt. Um dies zu vermeiden, soll man die Organe zuerst mit einem weichen Leinentuch oder noch besser mit Filtrierpapier abtrocknen. Man taucht dann den Pinsel in die Tusche, streift ihn erst auf Fließpapier und bringt nun die Marken gewöhnlich in einer Entfernung von 1 oder 2 *mm* auf das entsprechende Organ an. Die genaue Einteilung der Marken kann man durch das Anlegen eines Papiermillimeters besorgen. Beim Markieren der Wurzel verfuhr *Sachs* in folgender Weise:

---

[1]) *F. Hocke*, Wachstumsmaxima von Keimlingsstengeln und Laboratoriumsluft. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. 121 (1912).

„Eine ca. 2 *cm* dicke Korkplatte, an deren linkem Rand mittelst einer runden Feile verschieden große Kerben eingefeilt worden sind; von jeder derselben gehen auf der Oberfläche des Korkes einige mit dünner, runder Feile hergestellte Rinnen nach verschiedenen Richtungen aus. Man probiert nun, in welche Kerbe sich der Samen mit einiger Reibung so einschieben kann, daß er festhält und seine Wurzel zugleich in eine der Rinnen zu liegen kommt. Neben die Wurzel legt man die Millimeterteilung derartig hin, daß man die mit dem Pinsel aufzutragenden Striche als Verlängerungen der Teilstriche des Maßstabes ziehen kann.“ Beim Markieren der Stengel und der dickeren Wurzeln empfiehlt *Detmer* folgende Methode: Die Untersuchungsobjekte legt man auf eine horizontal gerichtete Korkplatte (bei Benützung von Topfpflanzen müssen die Blumentöpfe horizontal gelegt und die Korkplatte in die richtige Höhenlage gerückt werden), auf deren einer Längshälfte eine zweite Korkplatte befestigt ist, welche ungefähr die Dicke des zu beobachtenden Pflanzenteils besitzt. Dieser letztere wird gegen den Rand der oberen Korkplatte gelegt und unter Benützung eines Maßstabes, der auf dieser Platte ruht, mit Marken versehen.

Markierungsmethode von *Graf v. Luxburg*. Diese Methode benützte *Graf v. Luxburg* bei seinen Untersuchungen [1] über den Wachstumsverlauf bei der geotropischen Bewegung, und sie bewährte sich bei der Markierung etwas stärkerer Keimwurzeln, wie z. B. von Bohnen und Lupinen.

Die ganze Vorrichtung kann man sich jederzeit selbst aus einfachen Hilfsmitteln auf dem Arbeitstische zusammenstellen.

Unter dem Auszichtubus eines alten, mit Zahn und Trieb beweglichen Mikroskopstativs wird das eine Ende eines Fadens befestigt, während das andere Ende über einen Horizontalmaßstab herabhängt und entsprechend, um Spannung zu halten, belastet ist. Der Maßstab hat eine $^1/_2$ *mm*-Teilung und ist parallel der rechten Kante des Arbeitstisches an unverrückbaren Stativen festgeklemmt. Der Faden selbst soll fein und fest sein, und auf demselben wird in einer Entfernung von 5—15 *cm* vom Tubus ein feines, entfettetes und in Tusche getränktes Menschenhaar befestigt. Der Faden läßt sich mittelst Zahnrades in vertikaler und auf dem Maßstab in horizontaler Richtung verschieben. Bei der Benützung dieser Vorrichtung wird der Tubus vom Maßstab in 1 *m* Entfernung (gemessen am Faden) aufgestellt. Mit Millimeterpapier mißt man am Faden genau vom Tubus (wo 0 des Maßstabes angelegt wird) 100 *mm*. Beim 100. Millimeter wird mit einer gekrümmten Nadel, die am Stativ befestigt ist, der Punkt genau fixiert, d. h. es wird die krumme Spitze in einer Entfernung über diesen Punkt genau eingestellt. Der Faden ist auf diese Weise im Verhältnis 1 : 10 eingeteilt. Nun wird die zu markierende Wurzel an einem weiteren Stativ befestigt, und zwar mit der Organachse parallel zum Maßstab. Der

[1] *Graf v. Luxburg*, Untersuchungen über den Wachstumsverlauf bei der geotropistischen Bewegung. Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik. Bd. 12. H. 3 (1905).

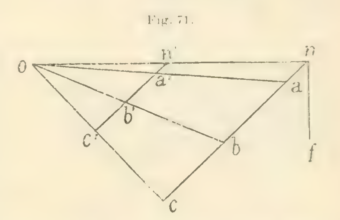
Vegetationspunkt wird genau unter die Nadelspitze eingestellt, sodann wird diese entfernt und die Markierung kann erfolgen. Durch sukzessives Heben und Senken des Fadens, d. h. durch Verlegen des Fadenendes auf dem Maßstab um je 10 *mm*, wird die Wurzel in 1 *mm*-Teile markiert. Nach jeder Hebung ist es zweckmäßig, mit einem feinen Pinsel das Haar mit der Tusche frisch zu befeuchten. Auf diese Weise ist es leicht möglich, die Marken im Abstand von $^1/_2$ oder $^1/_3$ *mm* zu setzen. Die Vorbereitungen erfordern, wenn das Mikroskopstativ einmal ausgemessenen Stand beibehält, etwa 1–2 Minuten, und die Markierung selbst geht nicht langsamer vonstatten wie bei freihändigen Arbeiten. Es ist die Hauptsache, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist (Fig. 71), daß das Verhältnis

$$\frac{a^1 b^1}{ab} = \frac{b^1 c^1}{bc} = \ldots\ldots\ldots \frac{on^1}{on} = \frac{1}{10}$$

gewährt bleibt, was ohne Rücksicht auf die Winkel, welche Fadenrichtung und Maßstab einschließen, stets zu erreichen ist, wenn $a^1 b^1 \parallel ab$ und $ab = bc$ gemacht wird.

Markierer von *Wiesner*.[1]) Ein Korkpfropf von etwa 2 *cm* Durchmesser und je nach Bedarf verschiedener Länge, wird, nachdem in denselben ein tiefer, 90° breiter und bis zur Achse reichender Einschnitt gemacht wurde, mit einem Roßhaar so umwunden, daß die Windungen 1 *mm* weit voneinander entfernt liegen. Die Korkoberfläche kann mit Schellack überzogen werden, wobei berücksichtigt werden muß, daß die Fäden gespannt bleiben. Die Fäden werden mit der Druckerschwärze geschwärzt und nachdem das zu messende Pflanzenorgan, z. B. ein Stengel, auf eine weiche Unterlage (Tuch, Wolle u. dgl.) gelegt worden ist, auf diesen leicht angelehnt und der Maßstab wird auf diese Weise abgedruckt.

Fig. 71.



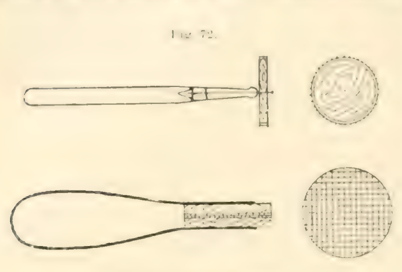
Zur Ablesung der Marken nach dem Versuch benützte *Wiesner* den sogenannten Federzirkel (Schraubenzirkel), welcher bei einiger Vorsicht ohne jede Schädigung der Pflanzenteile angewendet werden konnte. Bei Anwendung der Schrauben lassen sich die Stahlspitzen solcher Schrauben um 0·01 *mm* verschieben. Die Zirkelspitzen dürfen selbstverständlich nicht senkrecht auf die Pflanzenorgane aufgesetzt werden, da diese leicht verletzt werden. Der Abstand der Zirkelspitzen wird sodann auf einem in 0·1 *mm* geteilten Mikrometer gemessen.

---

[1]) *J. Wiesner* unter Mitwirkung von *R. v. Wettstein*, Untersuchungen über die Wachstumsgesetze der Pflanzenorgane. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. 88 (1883).

Das Teilrädchen von *Grisebach*.[1] Diese von *Grisebach* Auxanometer genannte Markiervorrichtung besteht aus einer Metallplatte von 8—15 *mm* im Durchmesser, an deren Rand in bestimmten Entfernungen (von 1 und 0·75 *mm* Durchmesser) leicht abgeschliffene Zähnchen sich befinden. Das Rädchen bewegt sich leicht um eine Achse und ist mit einem Handgriff versehen, mit dem es an das Pflanzenorgan geführt wird. *Wiesner* verbesserte dieses Rädchen insoweit, daß er den Übelstand der unsicheren Führung des Rädchens auf dem Pflanzenorgan beseitigte. An der Seite des Handgriffes wird ein schwach federndes, längliches Metallplättchen angebracht, welches senkrecht zur Fläche des Rädchens abgeplattet und gegen die Zähne zu etwas konkav gebogen ist. Mit Hilfe dieses Rädchens kann man die Markierung leicht und sicher ausführen. Als Farbmasse empfiehlt *Wiesner* die feinste Druckerschwärze, welche auf einer Kautschukwalze aufgestrichen ist.

Fig. 72.



Markierer nach *Ganong*
(Plant Physiology, 1908).

Der Markierer von *Ganong* ist eigentlich das beschriebene Teilrädchen, nur der Rand besteht aus gekreuzten Linien von 2 *mm* weitem Abstand (Fig. 72). Für Blätter dient ein anderer Markierer, bei welchem das Rad durch eine runde, in 2 *mm*-Quadrate geteilte Scheibe ersetzt ist, die gegen das Blatt gedrückt werden kann.

III. Die Apparate zur Messung des Längenwachstums.

Die Apparate, welche zur Messung der Pflanzenorgane dienen, sind auf verschiedenen Prinzipien aufgebaut. Entweder wird das Wachstum mittelst eines Mikroskops direkt beobachtet oder es wird vergrößert mittelst Hebelvorrichtung oder auch mittelst verschiedener anderer Vorrichtungen angezeigt. Im letzten Falle ist wieder entweder die direkte Ablesung des vergrößerten Wachstums erforderlich oder wird dieses durch entsprechende Vorrichtungen selbst registriert. Heute sind allgemein diese selbstregistrierenden Auxanometer verschiedener Konstruktion in Verwendung. Es gibt mitunter auch sehr feine, präzise Instrumente, so daß zum Gebrauch diese allein zu empfehlen wären, doch für gewisse Untersuchungen werden wohl auch die weniger präzisen Instrumente genügen und außerdem auch die Mittel der Laboratorien einfachere, billigere Instrumente verlangen, so daß ich hier eine größere Anzahl von Auxanometern zur Auswahl beschreiben möchte.

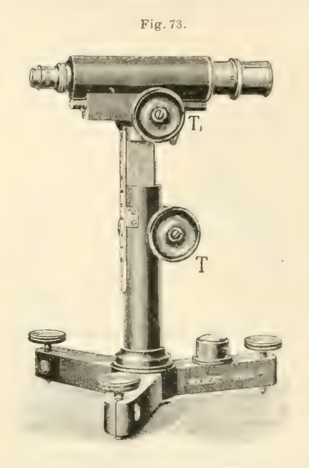
[1] *Grisebach*, Beobachtungen über das Wachstum der Vegetationsorgane in bezug auf Systematik. Arch. f. Naturgesch. IX. Jahrg. Bd. 1. Berlin 1843.

Das Horizontalmikroskop nach *Wiesner*.[1]) Solche Horizontalmikroskope sind von verschiedenen Autoren (*Sachs*[2]), *Pfeffer*[3]) konstruiert worden.

Ich bringe hier die Beschreibung eines solchen von *C. Reichert* in Wien nach Angaben von *J. Wiesner* ausgeführten Horizontalmikroskops, wie es in der Fig. 73 dargestellt ist.

Auf einem vertikalen Stativ ist eine mit Zahn und Trieb versehene Mikroskopröhre befestigt. Mit Zahn und Trieb *T* läßt sich der Tubus in vertikaler und mit *T* in horizontaler Richtung verschieben. Die Säule am Fuß hat eine Länge von 120 *mm* und beim völligen Auszug 190 *mm*; der Spielraum der Höhenmessung ist 60 *mm*. Auf der Rückseite der Säule ist ein in Millimeter geteilter Maßstab fixiert, während der übrige Körper der Säule von einem beweglichen Mantel umgeben ist. In diesem Mantel ist ein Nonius eingetragen, welcher sich beim Bewegen des Mantels längs des fixen Maßstabes bewegt. Nach einer späteren Konstruktion ist der Nonius fix und der Maßstab beweglich. Der Tubus läßt sich auch um eine vertikale Achse horizontal bewegen und wird durch die Schraube *a* in entsprechender Stellung fixiert. Als Objektiv dient das *Reichert*sche System 1 *a* und dazu Mikrometerokular 2 mit verstellbarer Augenlinse. Bei 160 *mm* Tubuslänge und mittlerer Sehweite hat man eine mehr als 20malige Vergrößerung bei einer Fokaldistanz von mehr als 30 *mm*.

Fig. 73.



Horizontalmikroskop nach *Wiesner*.

Nachdem das Mikroskop auf einen bestimmten Punkt eines Objekts scharf eingestellt ist, wird bei der Verschiebung dieses Punktes in die Höhe auch der Tubus in vertikaler Richtung hinaufgeschraubt, bis eben der Punkt auf den Fixpunkt im Mikroskop eingestellt ist. Wenn man am Beginn und am Schlusse des Versuches am Nonius die Ablesung macht, so ist der Höhenunterschied ermittelt. Präziser läßt sich die Höhendifferenz ermitteln, wenn man am Beginn und am Schlusse des Versuches am Millimeter abliest. Es läßt sich eine Höhendifferenz von beiläufig 0·06 *mm* direkt ablesen und von 0·03 *mm* bequem abschätzen.

Das Horizontalmikroskop wird besonders zur Messung des Wachstums zarter und rasch wachsender Organe benützt. Ein Sporangienträger

---

[1]) *J. Wiesner*, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie. Bd. 10. Jahrg. 1893. S. 147.

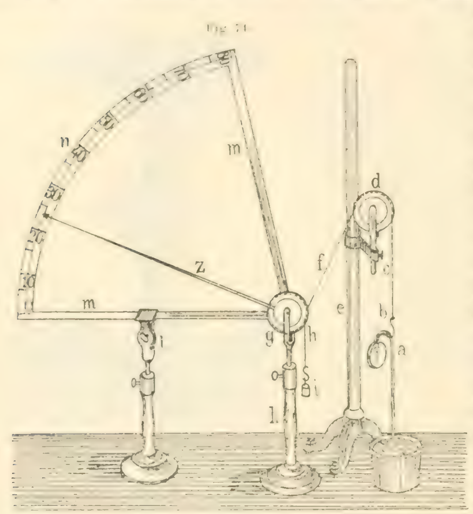
[2]) *J. Sachs*, Arbeiten d. botan. Instituts zu Würzburg. Bd. 2. S. 135.

[3]) *W. Pfeffer*, Pflanzenphysiologie. Bd. 2. S. 85.

von Phycomyces läßt sich z. B. mit keinem Auxanometer verbinden, daher bleibt zur Beobachtung einzig und allein die Methode der Messung mittelst Horizontalmikroskops. Es empfiehlt sich, zu diesem Zwecke das Horizontalmikroskop samt der Pflanze auf einen hölzernen starken Dreifuß zu stellen, der eine vertikal verschiebbare Tischplatte besitzt. Das Okular des Horizontalmikroskops wird in die Augenhöhe gebracht. Es ist zweckmäßig, die Sporangienträger zur Ausschließung der einseitigen Wirkung des Lichtes auf einen horizontal sich drehenden Klinostaten zu stellen.

Zeiger am Bogen nach *Sachs*[1]) ist der einfachste Apparat zur Messung der Zuwachsbewegungen, und wenn er auch den Übelstand hat, daß der Beobachter zu ganz bestimmten Zeiten den Zuwachs kontrolliert, was natürlich in der Nacht erschwert ist, so kann er doch bei Mangel anderer teurer Apparate für demonstrierende Untersuchungen und besonders für Demonstrationszwecke benützt werden. Der an der Pflanze *a* (Fig. 74) befestigte Faden *cf* läuft über die Rolle *d* und ist an einem Stift befestigt, der bei *g* in einer zweiten Rolle steckt. In der Richtung eines Radius dieser Rolle ist ein aus einem festen, geraden Strohhalm bestehender Zeiger *Z* an ihr befestigt, dessen Spitze an der Gradteilung des Bogens *mn* hinläuft. Das Drehungsmoment des Zeigers wird durch das kleine Gewicht *i* äquilibriert, das die Rolle in entgegengesetzter Richtung zu drehen sucht, und zwar mit einem Überschuß von Kraft, durch den der Faden *cf* gespannt wird. Verlängert sich nun das Internodium unterhalb des Häkchens *b*, so sinkt das Gewicht *i* und es wickelt sich ein gleiches Stück des Fadens *cf* an der Rolle *g* auf, wobei der Zeiger am Bogen steigt. Ist nun die Zeigerspitze 10mal so lang als der Radius der Rolle, so wird dieselbe einen 10mal so großen Weg am Bogen durchlaufen, als der Zuwachs des Internodiums beträgt. Da es indessen meist nicht darauf ankommt,

Fig. 74.



Zeiger am Bogen nach *Sachs* (Lehrbuch d. Bot., 1874).

[1]) *J. Sachs*, Lehrbuch der Botanik. 1870. II. Aufl. S. 632.

die absoluten Größen der Zuwachse, sondern nur ihre Verhältniszahlen in verschiedenen Zeiten zu kennen, so genügt es, die Bewegungen der Zeigerspitze einfach in Bogengraden abzulesen und diese zu vergleichen.

Einige weiter zu beschreibende Auxanometer (*Sachs, Wiesner, Pfeffer*) haben den besonderen Vorteil, daß sie die Zuwachsbewegungen automatisch selbst registrieren — man nennt auch deshalb diese Apparate „selbstregistrierende Auxanometer". Die Registrierung geschieht mittelst einer berußten Trommel, die sich mit Hilfe eines Uhrwerkes in Drehung befindet. Es kann die Trommel statt mit der berußten Fläche auch mit einer weißen Papierfläche belegt sein, an der eine besondere Schreibfeder mit der Tinte befestigt ist. Die Adjustierung der Trommel erfordert einige Maßregeln, die ich hier zunächst besprechen möchte.

Die Adjustierung der Registriertrommel nach *Langendorff*.[1]) Die Breite des Papierstreifens soll so groß sein wie die Breite der Trommel, die Länge soll aber etwas größer sein als der Trommelumfang. Es ist zweckmäßig solche in entsprechender Größe herausgeschnittenen Papierstreifen in größerer Anzahl vorrätig zu haben. Wenn diese Streifen noch dazu schon vorher an einem Ende etwa 5 *mm* breit gummiert sind, so ist das Kleben des Papiers an der Trommel sehr einfach. Das Papier soll der Trommel fest und straff anliegen. Bei der Aufstellung der Schreibspitze muß man darauf achten, daß diese bei der Drehung der Trommel nicht gegen die „Nahtstelle" geleitet wird, weil dies hinderlich wäre, sie soll von der Duplikatur des Mantels über die Nahtstelle hinübergleiten. Es gibt auch bestimmte Vorrichtungen an der Trommel, durch welche das Kleben des Papiers überflüssig geworden ist. Bei *Wiesner*schem Auxanometer, bei welchem sich die Trommel exzentrisch bewegt, ist an der Nahtstelle ein Messingstäbchen in die Trommel eingeführt, das wie eine Feder den Papierstreifen festhält. Da sich die Trommel exzentrisch bewegt, stört diese Feder bei richtiger Einstellung die Schreibspitze nicht. Die Papiersorte darf nicht zu dünn und nicht zu dick sein, man benützt am besten weißes Glanzpapier (Kreidepapier) von etwa 0·07 *mm* Dicke.

Bei Berußung des Papiers benützt man am besten einen Petroleumflachbrenner oder eine Terpentinlampe. Das Anrußen geschieht in der Weise, daß man die Trommel mit der Hand in weiten Spiraltouren über die Flamme dreht. *Hürthle* hat eine Berußungsvorrichtung konstruiert, welche darin besteht, daß der Rauch einer Lampe gegen die Trommel zerstäubt wird. Die Fig. 75 zeigt diese Vorrichtung. Der aus Glimmer gefertigte Schornstein *S* wird auf eine rußende Flamme aufgesetzt und der Rauch wird durch die horizontale Röhre mittelst eines Gummigebläses zerstäubt. In dieser Weise gelingt es, den Ruß in feiner Verteilung gleichmäßig auf die Trommeloberfläche aufzutragen. Die Berußung soll nach den Erfahrungen von *Langendorff* doch so kräftig sein, daß sie zu einer dunklen, gleichmäßigen Schwärzung der Trommel führt.

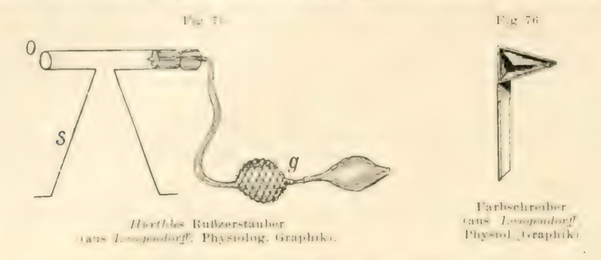
---

[1]) *O. Langendorff*, Physiologische Graphik. Leipzig und Wien 1891.

Nach dem Versuche öffnet man die „Naht" und fixiert die auf der berußten Oberfläche gewonnenen Aufzeichnungen, indem man das Papier

Fig. 75.

Fig. 76.

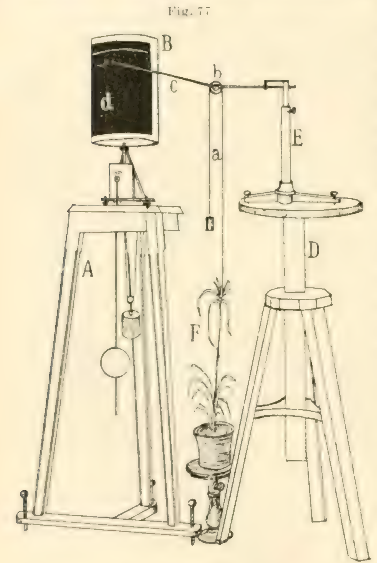


Herthles Rußzerstauber (aus *Langendorff*, Physiolog. Graphik).

Farbschreiber (aus *Langendorff*, Physiol. Graphik).

durch eine alkoholische Schellacklösung durchzieht. Nach *Langendorff* kommen auf 10 Teile gebleichten Schellack 100 Teile 90%iger Alkohol. Nach der Auflösung, die am zweckmäßigsten auf dem Wasserbad geschieht, filtriert man die Flüssigkeit durch Leinwand und setzt eventuell etwas venezianisches Terpentin hinzu, wodurch der trockene Überzug weniger brüchig wird. Dann wird die auf diese Weise präparierte Aufzeichnung getrocknet.

Fig. 77.



Auxanometer nach *Sachs* (Vorles. über Pflanzenphysiologie. 2. Aufl.).

Diese ganzen umständlichen Vorrichtungen zur Berußung, Fixierung und Aufbewahrung der Aufzeichnungen können, wie im Anfang gesagt, durch einen Farbschreiber (Fig. 76), der mit Methylviolett gefüllt auf einer weißen Papierfläche schreibt, ersetzt werden. Diese Farbschreibfeder hat aber doch einen unangenehmen Nachteil, daß sie leicht verstopft und nicht mehr schreibt. Sie muß jedenfalls nach jedem Versuche sorgfältig gereinigt werden.

Auxanometer nach *Sachs*[1]) ist im Grunde genommen ein „Zeiger am Bogen", dessen Zeiger mit der Spitze auf einer berußten Trommel schreibt. Die Trommel ist auf einem Uhrwerk, dessen Drehungszeit sich mit dem Pendel regulieren läßt, aufgesetzt (Fig. 77).

[1]) *J. Sachs*, Über den Einfluß der Lufttemperatur und des Tageslichtes auf die stündlichen und täglichen Änderungen des Längenwachstums. Arb. d. bot. Inst. Würzburg. Bd. 2 (1872).

Auf dem Stativ *E*, das sich heben und senken läßt, ist ein horizontaler Balken befestigt, der in einer Achse die Rolle *b* trägt. Die Rolle ist aus festem, hartem Holz oder noch besser aus Hartgummi gemacht und sie bewegt sich in ihrem Lager leicht. Im ganzen Umfang der Rolle ist eine Rinne eingedreht, in welcher der Faden *a* hängt. Der Faden ist einerseits an der Pflanze befestigt, andrerseits mit dem Gewichte *g* gespannt. Im Radius der Rolle ist der Zeiger *c* befestigt, der eine Metallspitze trägt. Der Zylinder *B* wird durch das Uhrwerk gedreht, das auf einem Tische befestigt ist. *Sachs* benützte eine Pendeluhr, da er mittelst Pendel leicht den Gang der Uhr variieren konnte. Der Zylinder ist exzentrisch aufgestellt und die Achse des Zylinders ist von der Rotationsachse etwa 1 *cm* entfernt. Durch diese Einrichtung wird erzielt, daß der Zeiger nur während einer kurzen Zeit die berußte Fläche *d* berührt. Wenn der Zeiger 60 *cm* lang ist und der Rollenradius 5 *cm* beträgt, so ist die Vergrößerung eine 12fache. Die Vergrößerung ist uns also im Quotienten der Zeigerlänge und des Rollenradius gegeben. Den Radius muß man, um Fehler zu vermeiden, genau bestimmen, d. h. vom Zentrum der Rolle bis zum tiefsten Teile der Rinne und noch die Hälfte der Dicke des Fadens. Die Vergrößerung kann man auf folgende Weise auch direkt bestimmen: Statt des Blumentopfes mit der Pflanze stellt man unter die Rolle einen schweren Ständer, der einen kleinen Schraubstock trägt; in diesen spannt man einen Millimeterstab, an welchem der Faden befestigt ist. Nachdem die Zeigerspitze an das berußte Papier des Zylinders angelegt und zur Ruhe gekommen ist, hebt man den Millimeterstab im geöffneten Schraubstock genau um 1 *cm* und schraubt ihn fest. Dasselbe Verfahren wiederholt man an verschiedenen Stellen des berußten Papiers mehrfach, so ist die mittlere Länge des so erhaltenen Bogens n *cm*. Teilt man nun den Bogen mittelst eines Zirkels in 10 gleiche Teile, so entspricht jeder einem Millimeter des Maßstabes usw. und man kann den so geteilten Bogen dazu benützen, auf dem schwarzen fixierten Papier die Zuwachse unmittelbar in Millimetern abzulesen.

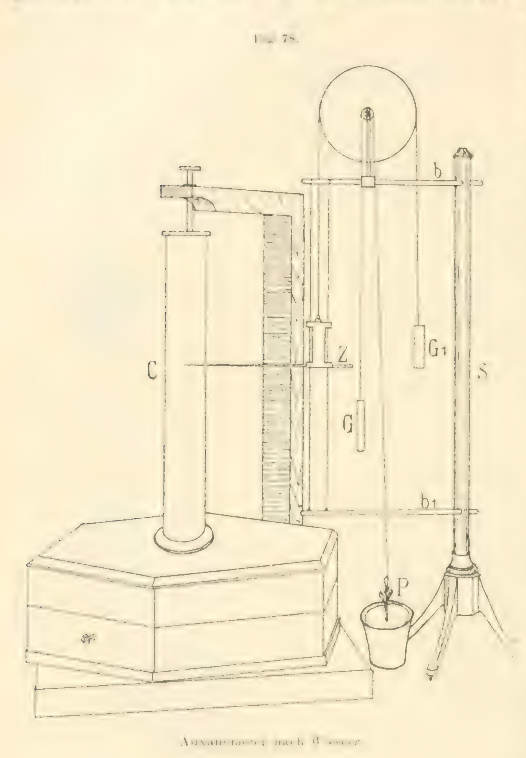
Um die Fehler zu vermeiden, ist es vor allem wichtig, daß die Rolle gut gedreht und zentriert ist. Außerdem muß auch die Dehnbarkeit und die Hygroskopizität des Fadens berücksichtigt werden. Man benützt am zweckmäßigsten einen festen Seidenfaden, der vorher auf die erwähnten Eigenschaften geprüft wurde. Die Fehler in der Aufzeichnung können auch durch die Zusammenziehung und Ausdehnung der Erde entstehen, sogar können diese Fehler mitunter sehr groß sein. Daher muß die Erde samt der Pflanze auch nach wiederholtem Begießen unbeweglich bleiben. Zum Versuche sollen Pflanzen verwendet werden, die eine längere Zeit in demselben Blumentopf gewachsen sind, bei denen schon ein Gleichgewichtszustand der Erde hergestellt ist. Die Vorsichtsmaßregeln gelten auch für alle Auxanometerversuche.

Auxanometer nach *Wiesner.*[1] Auf einem massiven Stativ *S* (Fig. 78) befinden sich zwei Messingbalken *b* und *b'* in horizontaler Lage

[1]) *Wiesner,* Über eine neue Konstruktion des selbstregistrierenden Auxanometers Flora (1876).

befestigt. Auf dem oberen Balken *b* ist in einem Lager eine aus Hartkautschuk hergestellte Rolle eingesetzt, an der noch eine kleinere Rolle befestigt ist. Die beiden konzentrisch laufenden Rollen haben im ganzen Umfange eine rinnenförmige Vertiefung, welche zur Führung eines Fadens dient. Über die kleine Rolle läuft ein Faden eventuell auch doppelt aufgerollt, welcher mit einem Ende an die Pflanze *(P)* befestigt ist und das zweite Ende trägt ein zur Spannung dienendes Gewicht *g*. Über die große Rolle läuft im Halbkreis der zweite Faden, der auf einem Ende das Gewicht g_1 und auf dem anderen den Schreibzeiger trägt. Der Faden geht zur sicheren Führung auf beiden Seiten durch kleine Löcher in dem oberen Balken durch. Das wie Doppel-T-Träger gestaltete Zeigergewicht läuft in dem Geleise von zwei fest gespannten Metallfäden oder -stäben, die an den beiden Balken *(b, b')* parallel befestigt sind. Mit dem unteren Teile des Zeigergewichtes *(Z)* ist ein Schreibzeiger verbunden. Der Zeiger ist 10 *cm* lang und hat entweder eine Platinspitze, die

Fig. 78.



Auxanometer nach Wiesner.

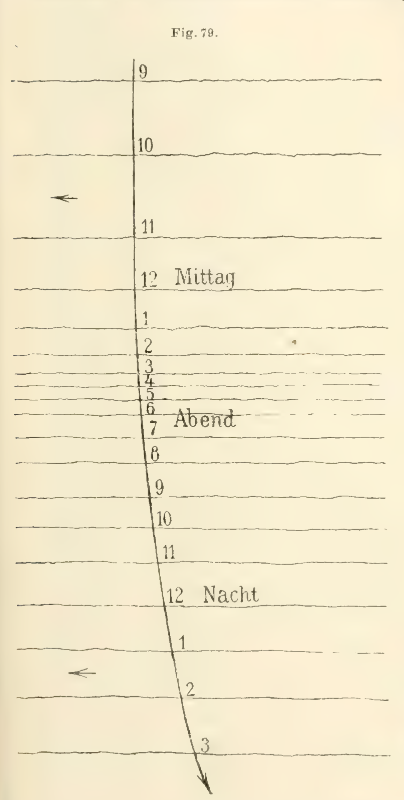
senkrecht auf die berußte Fläche des Zylinders *(C)* auffällt oder eine früher beschriebene Schreibfeder. Der Zylinder ist auf einem Uhrwerk exzentrisch aufgestellt und dreht sich innerhalb einer Stunde genau einmal um.

Der reelle Halbmesser der kleinen Rolle beträgt 1·5 *cm*, der der großen Rolle 12 *cm*. Da nun beim Aufwärtswachsen der Pflanze die große Rolle proportional der Höhenzunahme der Pflanze sich bewegt, so ist ersichtlich, daß dieses Auxanometer eine 8malige Vergrößerung gibt. Diese läßt sich natürlich noch erheblich steigern. Die Spanngewichte von 7—10 *g*

genügen vollständig, doch muß $g' = Z$ sein, um das Gleichgewicht zu erhalten, so daß auf der Pflanze bloß g lastet. Der Zeiger markiert je nach einer Stunde den vergrößerten Zuwachs durch einen horizontalen Strich (Fig. 79).

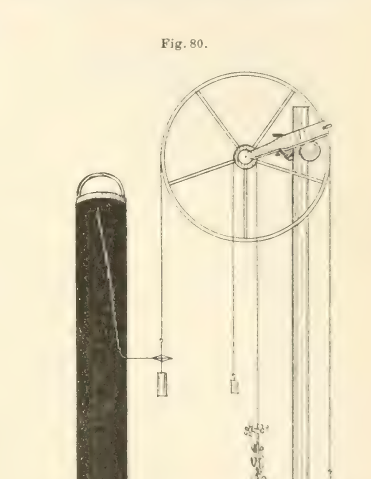
Will man statt stündlicher halb- oder viertelstündige Aufzeichnungen erhalten, so braucht man nur einen Zylinder mit elliptischer oder abgerundet kreuzförmiger Basis, die natürlich nicht exzentrisch rotieren darf, sondern um seine eigene Achse sich bewegen muß, verwenden.

Fig. 79.



Der Verlauf der Aufzeichnungen auf der Trommel des Auxanometers während eines Tages (nach *Sachs*).

Fig. 80.



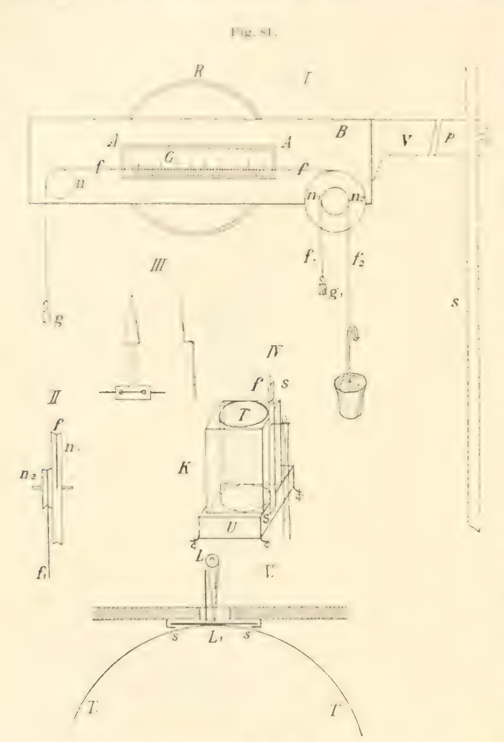
Treppenauxanometer nach *Pfeffer* (Pflanzenphysiologie, II).

Treppenauxanometer nach *Pfeffer*[1] (Fig. 80). Dieser Auxanometer ist nach dem Prinzipe von *Baranetzki* angefertigt worden und unterscheidet sich von dem *Wiesner*schen dadurch, daß der Zeiger am berußten

[1]) *W. Pfeffer,* Pflanzenphysiologie (1897).

Zylinder eine Art von Treppenkurve zeichnet, indem der Zylinder je nach der Stellung des auslösenden Uhrwerkes jede $^1/_4$, $^1/_2$, 1 oder 2 Stunden eine Drehung macht. Die so markierten Strecken geben dann den realen Zuwachs im Verhältnis der Rolle u zur Rolle r vergrößert an. Außer diesem Apparat benutzte *Pfeffer* auch einen anderen, dessen Zylinder eine Umdrehung in 24 Stunden ausführt und bei welchem die Wachstumskurve direkt auf Koordinatenpapier geschrieben wird. In diesem Falle wird die Kurve mit einer Schreibfeder und Glyzerin-Anilinblautinte geschrieben.

Fig. 81.



Projektionsauxanometer nach *Kohl* (*I*, *II*, *III*), photographische Registriermethode nach *Kohl* (*IV*, *V*).

Demonstrationsauxanometer nach *Kohl*[1] (Fig. 81 *I*). Dieser Apparat beruht im wesentlichen auf dem Prinzipe des *Wiesner*schen Auxanometers mit dem Unterschied, daß der Zeiger sich in horizontaler Linie bewegt und mittelst eines Projektionsapparates auf dem Schirme projiziert wird.

Im Ausschnitt *A* des Brettchens *B* in der Fig. 81 ist eine Glasskala *G* eingesetzt, die man in einer optischen Werkstätte anfertigen lassen kann. An den Enden des Brettchens sind zwei Nutenrollen angebracht, von denen die eine (n) einfach, die andere (n_1, n_2) aber zusammengesetzt ist, d. h. aus zwei miteinander fest verbundenen Rollen besteht, deren Durchmesser in einem einfachen Verhältnis zueinander steht. Auf einem

[1] *F. G. Kohl*, Ein neuer Apparat zur Demonstration von Wachstum und Plasmolyseerscheinungen. Ein photographisches Auxanometer. Ber. d. Deutschen Bot. Gesellsch. Bd 20. S. 208–212 (1902).

Punkte (Fig. 81 *II*) der größeren Rolle (n_1, n_2) ist ein feiner Draht *ff* befestigt und läuft in horizontaler Linie über die einfache Rolle *n*, wo er dann mit dem Gewichte *G* in Spannung gehalten wird. Über die kleinere Rolle (n_1, n_2) geht ein Faden *F'F'*, der an einem Ende mit dem Pflanzenorgan verbunden ist und an dem anderen mit dem Gewichte *G'* gespannt wird. An dem Draht *FF* ist ein kleiner Zeiger befestigt, „der so gebogen ist (Fig. 81 *III*), daß er mit der Spitze, sich der Glasscheibe anlegend, auf derselben hingleitet, wenn der ihn tragende Faden durch die vom Versuchsobjekt veranlaßte Drehung der Doppelrolle eine Bewegung macht". Anliegend an das Brettchen *B* hinter der Glasskala *G* ist ein Rohransatz *R* angebracht, den man unmittelbar über die Beleuchtungslinsen eines Projektionsapparates schiebt. Das Brettchen *B* ist mit der Verlängerung *V* auf einem Stativ *S* befestigt und läßt sich verschieben, d. h. beliebig hoch aufstellen. Das Skioptikon projiziert die Skala scharf an dem Schirme und vergrößert die Bewegung stark. Wenn z. B. das Verhältnis der Rollen n_1, n_2 1 : 6 ist und das Versuchsobjekt in einer Stunde 1 *mm* hoch wächst, so kann der Zeiger am Schirme über 24 *cm* gleiten, daher in 5 Minuten über 2 *cm*, was immerhin vor dem Publikum demonstriert werden kann. Hat die Glasskala nämlich 2 *mm* Teilung, so erscheinen die Teilstriche auf dem Schirme 8 *cm* (Vergrößerung 40), daher $6 \times 40 = 240$ *mm*.

Kohl hat auch eine recht einfache photographische Registriermethode erfunden, welche man zu jedem Auxanometer verwenden kann (Fig. 81 *IV*).

Eine Trommel *T*, die vom Uhrwerk *U* gedreht wird, ist mit Zelluloidfilm oder noch zweckmäßiger mit Bromsilberpapier überzogen und in einem lichtdichten Kasten *K* eingeschlossen. Auf einer Seite des Kastens befindet sich ein Spalt, über welchen in einem Geleise ein Schieber *SS* aus Aluminiumblech oder Hartgummi leicht gleiten kann. Der Schieber hat in der Mitte ein kleines Loch, etwa 1 *mm* Durchmesser breit, vor welchem ein kleines elektrisches Glühlämpchen *(L)* befestigt ist. Dicht an dem Schieber bewegt sich das lichtempfindliche Papier (Fig. 81 *IV*). Der Schieber hängt anstatt des Spanngewichtes an dem Faden eines beliebigen Auxanometers, kann sogar noch, wenn notwendig, mit einem Gewicht beschwert sein. Die Anfangseinstellung wird immer so gewählt, daß das Loch eben unter dem oberen Rande der Trommel steht. Bei der Streckung der Versuchspflanze senkt sich der Schieber und photographiert an der lichtempfindlichen Schicht die Wachstumskurve.

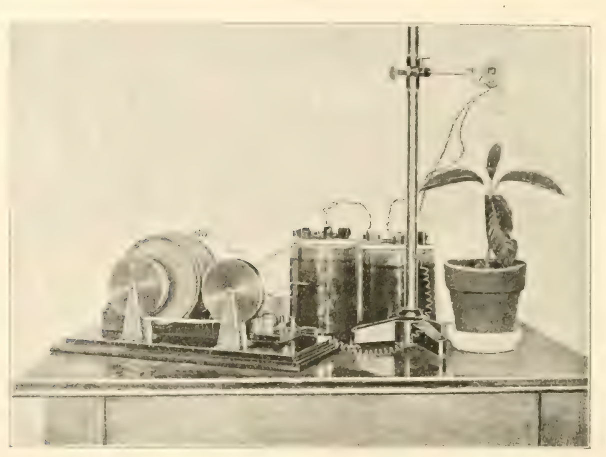
Der elektrische Auxanometer von *Frost*[1]) (Fig. 82, 83, 84). Dieser Auxanometer ist viel genauer und präziser, als alle die bisher beschriebenen, da es sogar die Zunahme des Wachstums von $^1/_{50}$ eines Millimeters verzeichnet. Dieser Auxanometer besteht im ganzen aus 3 Teilen, einem Auxanometer, Batterie und Chronographen. Die Verzeichnung geschieht mittelst Stromunterbrechung.

[1]) *W. D. Frost*, On a new electric Auxanometer and continuous recorder. Minnesota Bot. Studies. Bull. Nr. 9. Part. IV (1894).

Der eigentliche Auxanometer ist ein kleiner aus Aluminium hergestellter Apparat, der auf einer beweglichen Achse auf einem Stativ befestigt ist. Dieser Apparat besteht aus mehreren gezähnten Rädern, die auf einer Achse befestigt sind und von denen das größte etwa 5 *cm* im Durchmesser und etwa 144 Zähne hat. Über irgend einen von diesen geht über eine Rinne ein silberner Faden, der mit einem Ende an der Pflanze und an dem anderen mit einem Spanngewicht verbunden ist. Ein Haken paßt genau in die Zähne der Räder und ist mit einer Platinspitze versehen, welche beim Herausspringen des Hakens infolge der Drehung des Rades mittelst einer Hebelvorrichtung in eine Schale mit Quecksilber hineintaucht. Der eine Pol der Batterie ist mit Quecksilber verbunden und der andere



Fig. 82.



Elektroauxanometer nach *Frost* mit Batterie und Chronometer.

mit dem Haken. Die Länge der Zeit, welche der Strom geschlossen bleibt, läßt sich mit einer Schraube regulieren.

Wenn nämlich die Pflanze in die Länge wächst, so wird sich bei einem bestimmten minimalen Zuwachs das Rad um einen Zahn weiter bewegen. In demselben Momente springt der Haken aus der Vertiefung des Zahnes und durch die gleichzeitige Berührung der Platinspitze mit Quecksilber wird der Strom geschlossen. Wenn das kleinste Rad benützt wird, so werden bei einem Zuwachs von einem Millimeter 46 Aufzeichnungen gemacht, d. h. es wird mit diesem Apparat $^1/_{46}$ Teil eines Millimeters aufgezeichnet. Das größte Rad zeigt das Wachstum von $^1/_7$ Millimeter an. Leider ist aus der Photographie des Apparates in der Originalarbeit die genaue Konstruktion nicht deutlich sichtbar, doch kann der

Apparat bei Anwendung des hier beschriebenen Prinzipes von jedem Mechaniker leicht konstruiert werden.

Der Aufzeichner oder das Chronometer besteht aus zwei Walzen (Fig. 84), von denen die eine direkt mit einem Uhrwerk in Verbindung steht. Die Uhr ist in einem Messinggehäuse geschlossen, sie hat eine starke Feder und bleibt acht Tage lang im Gang. Auf der Walze, die mit der Uhr in Verbindung steht, ist der Papierstreifen zum Aufzeichnen aufgewickelt. Die seitliche Platte der Walze trägt ein Zifferblatt mit dem feststehenden Zeiger. Der Papierstreifen geht von dieser Walze auf die andere ganz gleiche Walze, wo er bei der Drehung aufgewickelt wird. Der Papierstreifen ist etwa $^2/_3$ Zoll (1 Zoll = 2·5 *cm*) breit und so lang, daß er 4 bis 8 Tage laufen kann. Auf der Oberfläche des Papiers sind Querlinien verzeichnet, welche den Streifen in Stundenzeiträume teilen und die auch der Reihe nach numeriert sind. Selbstverständlich begeht man da einen kleinen Fehler, da das Papier um die Walze gewunden wird und der Durchmesser der Walze dabei minimal zunimmt, doch wenn das Papier sehr dünn ist, so ist auch der Fehler sehr klein. Nach 8 Tagen beträgt die Differenz etwa 6 *mm*.

Fig. 83



Auxanometer nach *Frost*.

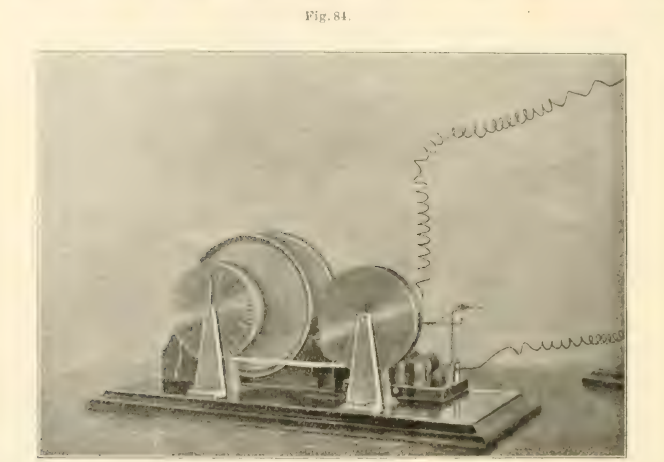
Der Zeitmarkierer besteht aus einer Messingfeder, die an der Spitze einen Farbschreiber trägt, welcher Anilintinte hinreichend für 8 Tage enthält und der mit dem Anker eines Elektromagneten verbunden ist. Wenn der Strom offen ist, so preßt die Schreibfeder an einer Seite des Papierstreifens und verzeichnet eine kontinuierliche Linie, sowie aber der Strom durch das Eintauchen der Platinspitze des Auxanometers geschlossen wird, so verzeichnet die Feder eine senkrecht zum Papierstreifen laufende Linie. Da der Streifen in Stunden, eventuell auch in Minuten eingeteilt ist, so bekommt man auf diese Weise genaue Aufzeichnungen der Wachstumsschnelligkeit.

Das elektrische Auxanometer hat den großen Vorteil, daß der Auxanometer selbst ganz separiert vom registrierenden Teil des Apparates aufgestellt werden kann. Das Auxanometer kann im Gewächshaus, oder auch, wenn es geschützt wird, im Freien aufgestellt sein, hingegen kann man die Beobachtungen auf dem Arbeitstisch im Laboratorium machen. Durch diesen Apparat kann man sich von der schädlichen Laboratoriumsluft gänzlich unabhängig machen.

Mit diesem Auxanometer kann man auch die Beobachtungen über das Dickenwachstum der Pflanzenorgane machen, wovon im späteren Kapitel die Rede sein wird.

Präzisions-Elektroauxanometer von *Borie*.[1]) Dieser Apparat ist auch auf dem Prinzip des Öffnens und Schließens des Stromes auf-

Fig. 84.



Der Aufzeichner (Chronograph) des Wachstums nach *Frost*.

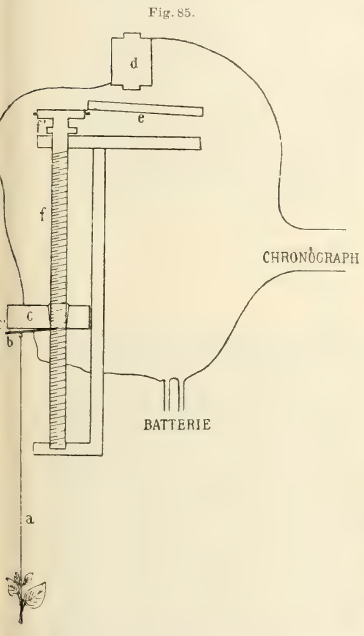
gebaut — er hat auch den großen Vorteil, daß das Auxanometer und der Chronograph voneinander aufgestellt werden können. Außerdem hat *Borie* den gewöhnlichen Seidenfaden durch einen Metallfaden ersetzt und auf diese Weise den unangenehmen Einfluß der Feuchtigkeit und Temperatur ausgeschaltet. Der Apparat, dessen Skizze und Abbildungen, für deren Überlassung ich Herrn Prof. *Borie* in Cambridge herzlichst danke, hier vorliegen (Fig. 85, 86, 87, 88), arbeitet noch genauer und präziser als der *Frost*sche.

Die Pflanze (Fig. 86) wird mit einem sog. Invar-Draht („Invar" ist eine Legierung von Nickel und Stahl) *a* mit der Feder *b* verbunden,

[1]) *W. T. Borie*, A precision auxanometer. Botanical Gazette. 53. Nr. 6 (1912).

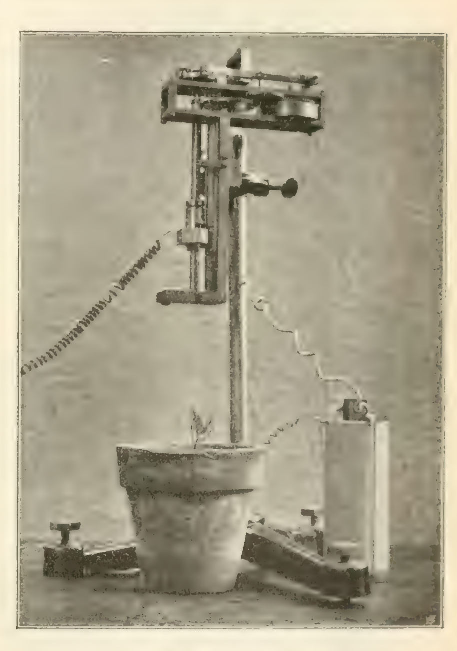
und zwar nur so, daß eine Spannung hergestellt wird, wobei aber die Pflanze durch den Zug gar nicht angegriffen wird. Die Feder steht in einer minimalen Entfernung von der Spitze *c'* des Blockes *c*, welche ebenso wie auch die Spannung des Drahtes *a* von einer Schraube, die in der Skizze nicht sichtbar ist, reguliert werden kann. Die Berührung der Feder mit der Spitze *c'* schließt den elektrischen Strom, welcher den Elektromagneten *d* umfließt, wodurch der Hebel *e* in die Höhe gezogen wird. Durch die Hebung des Hebels *e* wird das Uhrwerk *f'*, das mit der

Fig. 85.




Die Skizze zum Präzisionselektroauxanometer nach *Bovie*.

Fig. 86.



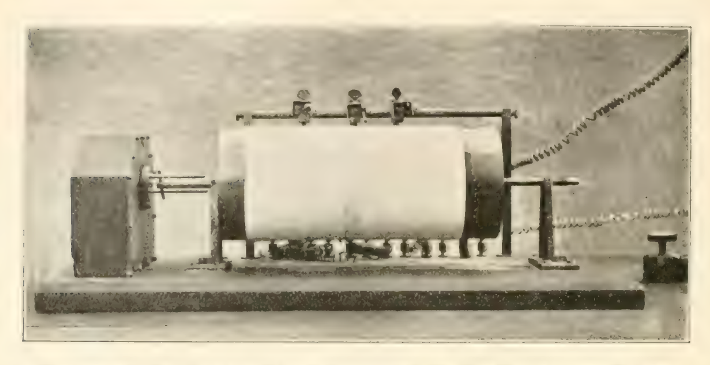
Auxanometervorrichtung des elektrischen Präzisionsauxanometers nach *Bovie*. (Original-Photographie von Prof. *Bovie*.)

Schraube *f* in Verbindung steht, ausgelöst. Die Schraube *f* dreht sich dadurch um einen kleinen Betrag, wodurch auch der Block *c* um denselben kleinen Betrag gehoben wird. Dadurch wird aber der kleine Abstand der Feder von der Spitze *c'* wieder hergestellt. Der Strom ist nun wieder offen, der Hemmungshebel sinkt wieder zurück und das Uhrwerk bleibt auch stehen. Der Strom wird also automatisch geöffnet und geschlossen.

Aus der Anzahl der Umdrehungen der Räder des Uhrwerkes kann auch die Drehung der Schraube *f* berechnet werden. Wenn 20 Zähne des

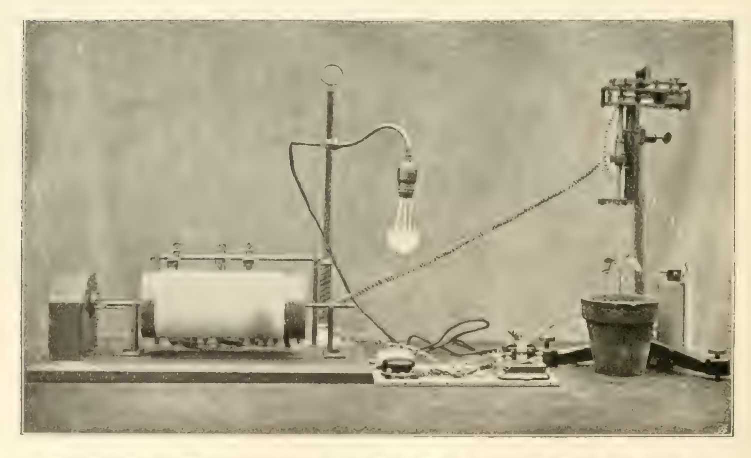
Rades in Hemmung sind, so macht die Schraube $^1/_{20}$ von einer Umdrehung und wenn die Höhe der Schraube 0·5 *mm* ist, so stellt jede Auf-

Fig. 87.



Der Chronograph nach *Bovie* mit drei Schreibvorrichtungen von drei zugleich arbeitenden Auxanometern. (Originalphotographie von Prof. *Bovie*.)

Fig. 88.

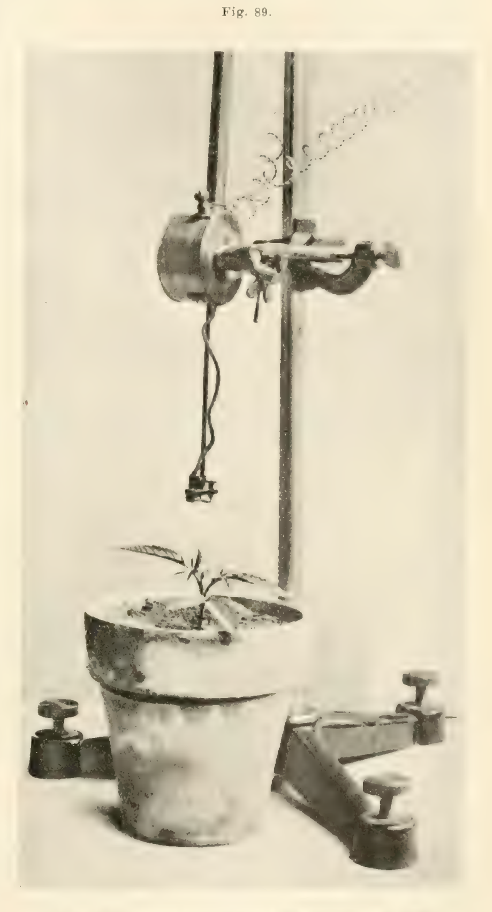


Gesamtansicht des Präzisionsauxanometers von *Bovie* mit der elektrischen Glocke und mit einer Glühlampe adjustiert für Demonstrationszwecke. (Original von Prof. *Bovie*.)

zeichnung 25 μ vor. Die Schraube muß sehr genau und präzise sein, und sie soll sich auch in ihrem Lager leicht drehen. Der Block „*c*“ ist natürlich mit der Schraube nicht fest verbunden.

Als Chronographen zu diesem Apparat kann man Typen verschiedener Konstruktion (siehe *Langendorff* l. c.) verwenden. *Bovie* benützte eine Trommel, die in 6 Stunden eine Umdrehung macht und die einen solchen Diameter hatte, daß 1 *mm* an der Trommel einer Minute in Zeit entspricht. Die Trommel ist so lang, daß Aufzeichnungen von 6 Auxanometern zu gleicher Zeit aufgenommen wurden, und zwar eine ganze Woche lang.

Fig. 89.



Die neue Form vom elektrischen Auxanometer nach *Bovie*.
(Original von Prof. *Bovie*.)

Für Vorlesungsversuche kann man eine Glocke oder eine Glühlampe einschalten (Fig. 88), so daß bei jeder Aufzeichnung ein Zeichen mit der Glocke oder mit dem Licht gegeben wird. Der Apparat arbeitet so präzise, daß in einem Versuche von *Bovie* ein Blütenstiel der Hyazinthe in einer Minute 1—2 Aufzeichnungen machte. Ein Helianthus-Keimling gab sogar jede 18 Sekunden eine Aufzeichnung. Prof. *Bovie* hat sein „Präzisionsauxanometer" noch verbessert und empfindlicher gemacht, so daß es in dieser Form (Fig. 89) auch das Wachstum von 1 Mikron anzeigt. [1])

Es gibt noch einige Konstruktionen von Auxanometern — ich er-

[1]) Der Apparat wurde von der *L. E. Knott Apparatus Company* (Boston, Mass., U. S. A., Harcourt-Street) hergestellt und kann auch von der Firma bezogen werden.

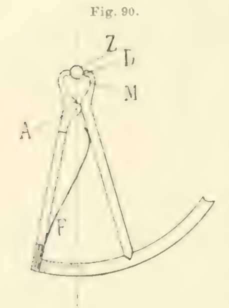
wähne das von *Golden* und *Arthur*[1], von *Lloyd*[2] und von *Schouten*[3] — welche alle mehr oder weniger auf den hier beschriebenen Prinzipien aufgebaut sind und die sich von den beschriebenen Auxanometern kaum wenig unterscheiden.

Eine Konstruktion verdient noch Beachtung — der auf optischem Prinzipe aufgebaute Crescograph von *Ch. J. Bose*.[4] Mit diesem Instrumente werden aber nicht die direkten Zuwachse gemessen, sondern nur die Geschwindigkeiten des Wachstums, d. h. die Beschleunigung oder Verzögerung des normalen Wachstums.

IV. Die Messung des Dickenwachstums.

Zur Messung der Dicke verschiedener Pflanzenorgane kann man auch die einfachsten Winkelapparate[5] benützen. Einen ähnlichen Apparat konstruierte auch *Jost* bei seinen Untersuchungen über das sekundäre Dickenwachstum der Bäume.[6])

Fig. 90.



Fühlhebel nach *Jost*.

Fühlhebel nach *Jost* (Fig. 90) gibt eine ungefähr sechsfache Vergrößerung an. Die kürzeren Schenkel des Fühlhebels sind aus 8 *mm* langen und 1·5 *mm* dicken Drähten *(D)* hergestellt, die parallel zur Achse *(A)* des Instrumentes, also senkrecht zu seiner Flächenausdehnung verlaufen. Die Schenkel umfassen den Winkel von 60° und daher ist die Skala in 60° eingeteilt. Ein Zehntelgrad der Skala entspricht einer absoluten Größe des Objektes von 0·027, doch genügt, die Messungen in Zehntelgraden auszudrücken, da es ja hauptsächlich nur auf relative Größen ankommt. Ein Objekt von 1 *mm* Durchmesser ist z. B. 37·5 Einheiten (= Zehntelgrade) dick. Der Zweig wird an der zu messenden Stelle mit roter Marke bezeichnet. Der Fühlhebel wird mit seiner Ebene unter 45° zur Längsachse des Zweiges geneigt, unter dem leichten Drucke der Feder *F* angelegt, so daß die Marke *(M)* am Zweig *(Z)* und die Achse des Instrumentes in einer geraden Linie *(a)*, die den Winkel zwischen den beiden Schenkeln halbiert, liegen.

---

[1]) *Golden* and *Arthur*, Botanical Gazette. 22 (1896).

[2]) *F. E. Lloyd*, A new and cheap form of auxanometer. Torreya. III. p. 97 bis 100 (1903).

[3]) *L. Schouten*, Ein neuer und ein modifizierter Apparat zu pflanzlichen Demonstrationsversuchen. Ein einfaches selbstregistrierendes Auxanometer. Flora. Bd. 67. S. 116 (1907).

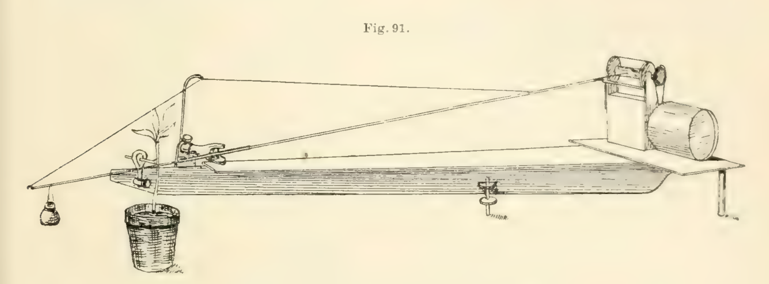
[4]) *Ch. J. Bose*, Plant Response as a means of physiological investigation. Longmans, Green and Co. New York and Bombay 1906.

[5]) *Johannsen*, Die Elemente der Erblichkeitslehre. S. 12 (1909).

[6]) *Jost*, Beobachtungen über das sekundäre Dickenwachstum der Bäume. Ber. d. Deutsch. bot. Ges. (1892).

Auxanometer für Dickenwachstum nach *C. Golden*[1] (Fig. 91) hat folgende Konstruktion: Der Glasarm ist an einem Stativ an einem leichten Draht aufgehängt. Dieser Glasarm liegt am breiten Ende in einer Messinggabel zwischen zwei Stahlstiften leicht befestigt, daß er sich drehen kann. Der Hebel wird durch ein entsprechendes Gewicht am kürzeren Ende im Gleichgewicht gehalten. Dicht hinter der Gabel, welche die Stahlspitzen trägt, ist am Apparat eine Gabel angebracht, zwischen die der zu prüfende Stamm gestellt wird, während der Kontakt mit dem Glasarm auf der anderen Seite durch einen leichten federnden Draht vermittelt wird. Der Apparat registriert das Wachstum mit 40facher Vergrößerung. Die Registrierung geschieht mittelst des gespitzten Endes des langen Glasarmes, das die geschwärzten Glasstäbe berührt, die durch ein Uhrwerk in Bewegung gehalten werden.

Fig. 91.



Auxanometer für Dickenwachstum nach *Golden*.

Das im vorigen Kapitel beschriebene

Elektroauxanometer von *Frost* kann auch zu Dickenwachstum benützt werden. Zu diesem Zwecke wird aber zunächst der Faden an einem fixen Punkte der Auxanometerachse befestigt, dann um den ganzen Umfang des zu messenden Pflanzenorgans gewickelt, schließlich über die Rinne des Zahnrades gestellt und mit einem Gewicht am freien Ende in Spannung gehalten. Sobald das Pflanzenorgan in die Dicke wächst, windet sich der Faden ab und zieht das Gewicht, wobei das Rad in Bewegung kommt und den elektrischen Strom schließt.

Zuwachsautograph von *Friedrich*[2] ist ein Apparat, der zur automatischen Messung des Holzzuwachses dient, kann aber für alle dicke Pflanzenorgane benützt werden. Mit dem erwähnten Apparat hat *Friedrich* speziell den Einfluß der Witterung auf dem Baumzuwachs[3] genau unter-

[1]) *Catharine Golden,* An auxanometer for the registration of growth of stems in thickness. Botanical Gazette. XIX. Nr. 3 (1894).

[2]) *J. Friedrich*, Zuwachsautograph. Zentralblatt für das gesamte Forstwesen. Wien 1905.

[3]) *J. Friedrich*, Einfluß der Witterung auf den Baumzuwachs. Wien. W. Frick. 1897.

sucht. Der Apparat ist kompliziert gebaut und deshalb folgen wir genau der Beschreibung des Autors: Das Messingstück *A* (Fig. 92), welches mittelst der Schraubenöffnungen *a* und *a'* an dem Baumstamm befestigt werden kann, hat auf der einen Seite einen Arm und trägt die beiden Eisenzylinder *B* und *B'*, welche an ihrem vorderen Ende das zweite Achsenlager für die Welle *C* tragen; das andere Achsenlager ist unmittelbar auf



Fig. 92.

Zuwachsautograph nach *Friedrich*.

A angebracht. Die Eisenzylinder *C* und *C'* tragen die Scheibe *D*, welche mit einer Teilung versehen ist, und zwar derartig, daß die horizontale Bewegung des ebenfalls später zu beschreibenden Gewichtes *U* einem bestimmten Werte dieser Kreisteilung entspricht. An der Welle *C* ist lediglich durch Friktion der Zeiger *E* befestigt; mit Friktion deshalb, um die Einstellung des Zeigers auf einen bestimmten Teilstrich bewerkstelligen zu können. Die Welle *C* trägt ferner den Klemmring *F*, an welchem der

federnde Metallstreifen *G* und die Schreibfeder *H* hängt, welche durch die Schraube *J* mehr oder weniger an die Trommel *K* gedrückt werden kann. Der Klemmring *F* läßt sich durch die Klemmschraube *L* fixieren.

Das Messingstück *A* trägt an dem Arm *N* die Trommel *K*, welche ein Uhr- und Triebwerk enthält und auf ihrer Mantelfläche mit einem Papierstreifen bespannt ist. Das Triebwerk läuft durch 7—8 Tage und braucht der Papierstreifen nur nach Ablauf einer jeden Woche ausgewechselt zu werden. Auf dem Papierstreifen sind die Tage und Stunden vorgedruckt und ist für die Bewegung des Zeigers eine Millimeterteilung vorgesehen. Es würde allerdings möglich sein, die Teilung entsprechend den Werten der Scheibe *D* anzuordnen, allein ich ziehe die Millimeterteilung vor, um die Papierstreifen, welche zweckmäßig in größerer Auflage anzufertigen sind, für verschiedene Instrumente benützen zu können und weil es sich hier weniger um den genauen ziffermäßigen Wert der Bewegung, welcher ja auf der Scheibe *D* abgelesen werden kann, handelt, als vielmehr um die graphische Darstellung des Zuwachsverlaufes.

Das Messingstück *A* trägt weiters die Vorrichtung *O*. Dieselbe hat den Zweck, als Befestigung des Stahlbandes *P* zu dienen, um einerseits den Überschuß desselben mittelst der Kurbel *R* aufrollen, andrerseits das Band beim Fortschreiten des Zuwachses abrollen zu können; die Details dieser Anordnung sind am Instrumente ohne weiters verständlich.

Das Stahlband *P* darf nicht federn, aber auch nicht deformiert sein. Der richtige Grad des Glühens des Stahlbandes ist von besonderer Wichtigkeit. Das Stahlband *P* wird, auf labilen Gleitrollen ruhend, um den Baum gelegt und gelangt zur fixen Rolle *S*, wird sodann durch einen Haken mit Öse *L* aus der bisher vertikalen Lage seiner Breitenausdehnung in eine horizontale gebracht, sodann über die Welle *C*, dieselbe halb umfassend, geleitet, und schließlich über die fixe Gleitrolle *T* geführt und mit dem Gewichte *U* beschwert. Die Schwere dieses Gewichtes richtet sich nach der Anzahl der verwendeten Gleitrollen, also nach der zu überwindenden Reibung und schwankt zwischen 1 bis 2 *kg*.

Beim Montieren des Zuwachsautographen empfiehlt sich folgender Vorgang:

Zunächst wird der Apparat mittelst der Schrauben *a* und *a'* an den Baum fest angeschraubt. Sodann werden die Gleitrollen in der Höhe der Rolle *O* derartig um den Baum verteilt, daß das später darüber zu führende Stahlband den Baum nicht direkt berührt. Auf die Anbringung der Gleitrollen in der richtigen Höhe muß große Sorgfalt verwendet werden. Es ist praktisch, die Gleitrollen, welche zwar durch einen vorhandenen Stahldorn eine mäßige Befestigung an der Baumrinde gestatten, mittelst eines Fadens an einer in die Rinde leicht einzuschiebenden Stecknadel aufzuhängen.

Sodann wird die Sperrvorrichtung bei *O* geöffnet, das Stahlband über die Gleitrollen gelegt, bis hinter die fixe Gleitrolle *S* geführt, dann bei *b* in das Stahlband *P* eingehängt. Selbstverständlich muß gleichzeitig ein Gehilfe das Stahlband *P* über die Gleitrolle *T* geführt und um die

Welle *C* geschlungen haben und die Öse dieses Bandes bei *b* bereithalten. Während dieses Vorganges soll der Klemmring *F* gelüftet sein, die Schreibfeder *H* die Trommel *K* nicht berühren. Das richtige Funktionieren des Zuwachsautographen wird man daran erkennen, daß der Zeiger *E* einen Ausschlag nach vorwärts ergibt, wenn man das Stahlband bei *O* mäßig gegen den Baum drückt und in seine frühere Stellung zurückkehrt, wenn dieser Druck aufhört. Trifft dies zu, dann ist das Triebwerk aufzuziehen, die Trommel mit Papier zu bespannen, die Schreibfeder mit der Tinte zu füllen und dieselbe in die richtige Berührung mit dem Papier zu bringen. Ein zu starkes Ausdrücken der Schreibfeder an das Papier kann die Empfindlichkeit des Apparates beeinträchtigen. Nun wird die Trommel so gedreht, daß die Schreibfeder auf die richtige Zeit (Tag und Stunde) eingestellt ist, und wird dieselbe dann mittelst *L* an die Welle *C* festgeklemmt. Anfangs wolle man die Schreibfeder auch so einstellen, daß sie in der Mitte der Trommel zu schreiben vermag. Es wird nämlich mitunter der Fall eintreten, daß die Gleitrollen sich etwas in die Rinde eindrücken und deshalb eine rückwärtsgehende Bewegung des Zeigers eintritt. Nach kurzer Zeit wird jedoch der Apparat richtig notieren. Es ist zweckmäßig, den Apparat mit einem Schutzhäuschen zu umgeben und in dasselbe insektenvertreibende Stoffe zu legen.[1])

Friedrich konstruierte auch solche Vorrichtungen, welche gestatten, die Veränderungen des Baumzuwachses auch mittelst elektrischen Kabels und Quecksilberunterbrechers zu übertragen, wodurch die Schreibvorrichtung auch im Laboratorium aufgestellt werden kann, was für gewisse Fälle von wesentlichem Vorteil ist. Die elektrische Übertragung kann in verschiedener Weise wie auch beim gewöhnlichen Auxanometer konstruiert werden.

Der Zuwachsautograph ist ein sehr empfindlicher Apparat. *Friedrich* spannte zwischen den Kluppenarmen zur Probe einen Eisenstab ein und wie der Stab erhitzt wurde, so notierte der Apparat die Ausdehnung des Eisens sofort.

V. Die Messung des Flächenwachstums.

Für die Messung des Flächenwachstums sind bisher noch keine besonderen Methoden ausgearbeitet worden, wenigstens keine besonderen Apparate. Das Wachstum der flächenförmigen Pflanzenorgane, in erster Linie der Blätter, kann man nur durch direktes Messen verfolgen. In vielen Fällen wird bei der Beobachtung des Wachstums der Blätter

das einfache Messen der Länge und Breite wohl genügen. Von Zeit zu Zeit mißt man einfach mit einem Millimeterstabe die Länge und die Breite. Diese Methode ist wohl für die Beobachtung des täglichen Wachstums kaum zu brauchen, da sie einerseits viel zu ungenau ist und andrerseits auch zu umständlich. Viel genauer ist wohl die

Millimeterpapiermethode. Man legt das zu untersuchende Blatt auf ein Millimeterpapier und zeichnet mit dem Bleistift den Blattumriß ab. Jetzt

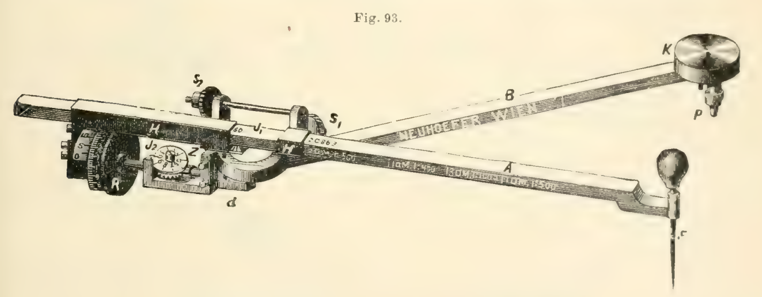
[1]) Der Apparat wird von der Firma *Neuhöfer & Sohn*, Wien, IV., Hartmanngasse, angefertigt.

summiert man einfach die ganzen Millimeterquadrate der gezeichneten Blattfläche und zählt noch die Hälfte der nicht ganz bedeckten Randquadrate der Fläche dazu. Sehr genau kann man die Blattfläche bestimmen mittelst der

Planimetermethode. In der Technik werden zur Flächenberechnung an Katasterkarten usw. sehr präzise, verschiedenartig konstruierte Planimeter benützt. In jedem Lehrbuche der Geodäsie findet man solche Apparate von verschiedenem Typus beschrieben. Zur Berechnung der Blattfläche erwies sich das Polarplanimeter-System Amsler[1]) (Fig. 93) wegen Einfachheit der Handhabung als sehr praktisch. Die Beschreibung dieses Planimeters ist hier überflüssig, da man eine solche bei der Anschaffung des Apparates von der Firma mitbekommt. Nach der Umfahrung der zu berechnenden Blatthälfte liest man auf einer Laufrolle direkt die Flächengröße in Quadratzentimetern ab. Da auf der Rolle auch ein $^1/_{10}$ Nonius angebracht ist, so gestattet dieser die Ablesung von $^1/_{1000}$ Rollenumdrehung. Die Berechnung der Fläche ist daher äußerst genau. Man kann aber ebensogut jedes beliebige Planimetersystem verwenden.

Damit die Blattfläche genau umschrieben wird, ist es zweckmäßig, sie mit einer Glasplatte zu bedecken und dann erst mit dem Fahrstifte zu umfahren.

Fig. 93.



Polarplanimeter (System *Amsler*) von *Neuhöfer & Sohn* (Wien).

Wenn aber das Blatt an der Pflanze bleiben soll, so kann man sich zur Messung durch Anlegen des beliebigen photographischen Kopierpapieres an das Blatt die photographischen Abdrücke des zu messenden Blattes herstellen, deren Fläche man dann nach der Fixierung mittelst Polarplanimeters genau bestimmen kann.

VI. Die Beobachtung des Wachstums unter verschiedenen Außenbedingungen.

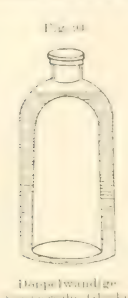
Von Wachstum beeinflussenden Außenbedingungen kommen in der ersten Linie Licht und Temperatur in Betracht. Es ist sogar unumgänglich notwendig, bei jedem Versuche zum Studium des Wachstums die Licht- und Temperaturverhältnisse zu berücksichtigen. Zur Messung des

[1]) Von *Neuhöfer & Sohn*, k. u. k. Hofmechaniker und Optiker, Wien, I., Kohlmarkt 8.

Tageslichtes sind verschiedene aktinometrische Methoden ausgearbeitet worden, wie sie im VI. Band dieser Arbeitsmethoden beschrieben sind.[1] Es wären hier nur noch die Vorrichtungen zum Studium des Wachstums im verschiedenfarbigen Lichte zu beschreiben.

Zu diesem Zwecke benützt man als Lichtfilter entweder verschiedene farbige Gläser oder auch verschiedenfärbige Flüssigkeiten.[2] Die letzteren werden in doppelwandige sogenannte *Senebier*sche Glocken (Fig. 94) gefüllt. Unter diesen Glocken werden dann die Pflanzen aufgestellt. Färbige Glasplatten sind weniger brauchbar und daher wird man wohl für physiologische Zwecke die flüssigen Strahlenfilter vorziehen. *Nagel*[3] hat eine Reihe von Farblösungen hergestellt, die ein mehr oder weniger monochromatisches Licht von möglichst großer Lichtstärke durchlassen. Er hat auf diese das ganze Spektrum zerlegt und wir können uns mit Hilfe dieser flüssigen Filter das zerlegte Spektrum herstellen.

Fig. 94.



Doppelwandige *Senebier*sche Glocke.

Für Rot verwendet *Nagel* die roten Überfanggläser oder Rubingläser. Reines Rot liefert aber Lithionkarminlösung in 1 *mm* dicker Schichte. Die Verdünnungen müssen spektroskopisch geprüft werden.

Orange bekommt man durch Mischung von wässeriger Safraninlösung mit Kupferazetat, welches rot absorbiert. Man bereitet eine nicht ganz gesättigte Lösung von Kupferazetat, setzt ein Paar Tropfen Essigsäure dazu und dann tropfenweise soviel starke Safraninlösung, bis das Spektroskop das reine Gelb ausgelöscht zeigt.

Gelb bekommt man durch tropfenweises Zusetzen einer gesättigten wässerigen Lösung von Orange G *(Grübler)* zu einer gesättigten sauren Kupferazetatlösung.

Grüngelb und Gelbgrün gibt Kupferazetat mit Kaliumbichromat. Kupferazetatkristalle werden in einer mit Essigsäure gesäuerten gesättigten Lösung von Kaliumbichromat im Überschuß warm gelöst. Nach dem Erkalten filtriert man die Lösung. Statt Kaliumbichromat kann man auch Pikrinsäure verwenden.

Grün gibt Kupferazetat aufgelöst in einer nichtgesättigten Lösung von Pikrinsäure. Nach Zusatz von einigen Tropfen einer schwach alkalischen Fluoreszeinlösung wird der blaugrüne Anteil des Spektrums entfernt.

Blaugrün und Cyanblau geben Methylgrün und Jodgrün in dünnen Lösungen gemischt mit Kupferazetat.

Blau und Violett gibt Kuprammoniumsulfat. Durch Mischung von Kuprammoniumsulfat mit einer dünnen Kaliumpermanganatlösung erhält man reines Violett.

[1]) V. *Vouk*, Die Methoden zur Bestimmung der chemischen Lichtintensität für biologische Zwecke.

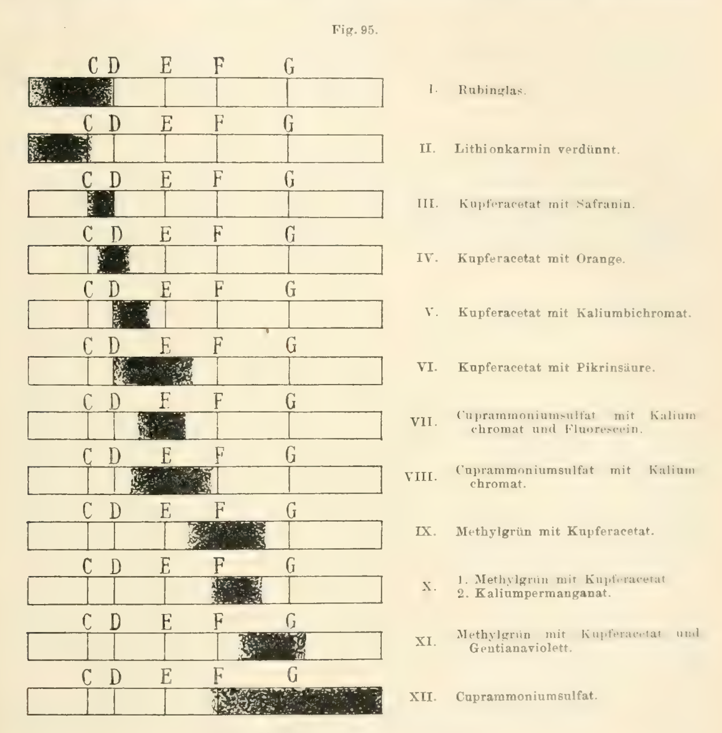
[2]) Ich möchte hier auch auf Zelluloidfilter von *Wratten* aufmerksam machen (Wratten Light Filters. *Wratten & Wainwright*, Croydon England. 1913).

[3]) W. A. *Nagel*, Über flüssige Strahlenfilter. Biol. Zentralbl. Bd. 18. S. 649 (1898).

Genaue Lösungsverhältnisse sind hier überflüssig, da man die Lösungen ohnehin für jede Dicke der Schicht spektroskopisch prüfen muß. In der Fig. 95 ist von solchen Strahlenfiltern das ganze Spektrum hergestellt.

Was den zweiten wichtigen das Wachstum bedingenden Faktor — die Temperatur — anlangt, so ist es wohl bei jedem Experimente

Fig. 95.

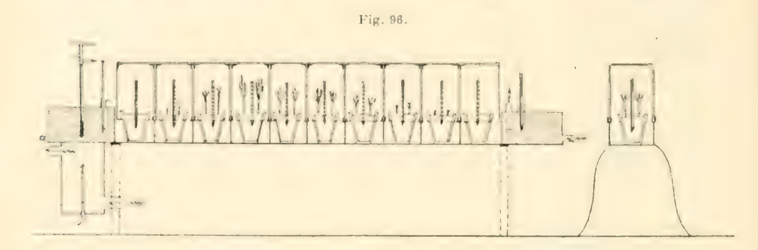


Spektra verschiedener Absorptionsflüssigkeiten.

zu wünschen, daß die Temperatur während des Versuches möglich annähernd konstant gehalten wird. Die gewöhnlichen Zimmertemperaturen von 18—22° C sind für das Wachstum wohl die günstigsten. Die Temperatur soll immer mittelst eines Thermometrographen während des ganzen Versuches notiert werden. Handelt es sich um ganz konstante übernormale Temperaturen, so benützt man zu diesem Zwecke die Thermostaten, wie sie heutzutage in allen physiologischen Laboratorien in verschiedener Ausführung vorhanden sind. Es gibt sogar im Handel (*Paul Altmann*,

Berlin; *Lautenschläger*, Berlin) auch Thermostaten für gleichzeitige Aufstellung der Versuche unter verschiedenen Temperaturen. Man kann sich aber im Laboratorium selbst nach Angaben von *Ganong* einen solchen Differentialthermostaten in einfacher Weise herstellen. In der Fig. 96 ist die Skizze eines solchen Apparates dargestellt. Auf einem Kupfertrog sind etwa 10 zerlegbare Glaskammern eingerichtet. Auf der einen Seite des Kupfertroges befindet sich ein Kupferkessel mit Wasser, das mit einer Gasflamme erwärmt wird, und auf der anderen Seite des Thermostaten befindet sich ein ebensolcher Kupferkessel mit eisgekühltem Wasser. Auf diese Weise erhält man in den Kammern verschiedene Temperaturen.

Fig. 96.



Differential-Thermostat. (Aus *Ganong*, Plant. Physiologie.)

Heutzutage baut man sogar für physiologische Versuche große geräumige Kammern (die biologische Versuchsanstalt in Wien)[1], in welchen mit großen Maschinen, aber auch mit großem Kostenaufwand bestimmte Temperaturen (von — 5° bis 45°) konstant gehalten werden. In solchen Kammern kann man gleichzeitig mit vielen Pflanzen im Lichte experimentieren, sie werden auch so geräumig gebaut, daß man auch mit größeren Bäumchen operieren könnte.

Bei allen Wachstumsversuchen darf man nicht auf Feuchtigkeitsverhältnisse vergessen. Man soll sogar bei jedem Experimente für möglichst konstante Feuchtigkeit sorgen und während des Versuches regelmäßig Psychrometeraufzeichnungen machen.

Was die abnormalen Außenbedingungen (Ausschließung von CO_2, partiärer Luftdruck usw.) anlangt, so erfordert ein jeder Versuch eine je nach der Pflanze und sonstigen Verhältnissen dementsprechende spezielle Vorrichtung.

[1]) *H. Przibram*, Die biologische Versuchsanstalt in Wien. Zeitschr. f. biologische Technik und Methodik. 1912.

Quantitative Methoden zur Bestimmung von kleinen Gerbstoffmengen in Pflanzensäften.

Von **M. Nierenstein**, Bristol.

Bei pflanzen-physiologischen Untersuchungen handelt es sich oft um die Bestimmung von sehr kleinen Gerbstoffmengen, wobei folgende spezielle Methoden zur Verwendung kommen:

1. Methode von *Sanio.*[1]) Sie beruht auf der Annahme, daß der Gerbstoff mit Kaliumbichromat eine in Wasser unlösliche Verbindung bildet. Zu diesem Zweck legt man die zu untersuchenden Pflanzenteile 8—10 Tage lang in eine Kaliumbichromatlösung von der Verdünnung 1 : 20. *Kutscher*[2]) unterscheidet 8 Skalen der Färbung des Niederschlages und schätzt so den Gerbstoffgehalt. *Kraus*[3]), der nach dieser Methode gearbeitet hat, äußert sich bezüglich derselben: „In einzelnen Fällen, wo es nicht anders geht, mag das Verfahren als ein qui pro quo angewendet werden: eine ernst zu nehmende quantitative Methode ist es natürlich nicht.“ Dennoch wird diese Methode botanischerseits noch immer angewandt! Erwähnt sei, daß auch Gallussäure mit Kaliumbichromat einen Niederschlag gibt.[4]) Ähnlich verhalten sich auch einige Alkaloide und andere Stoffe.[5])

2. Methode von *Fleck.*[6]) Die gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten werden mit neutralem essigsauren Kupfer (2—3%ige Lösung) bis zu ganz schwachem Aufwallen erhitzt, wobei sich das gebsaure Kupfer als schöner, flockiger, rot- oder lederbrauner Niederschlag niedersetzt; dieser läßt sich mit warmem Wasser auswaschen und mit dem Filter verbrannt als CuO bestimmen. 1 *g* CuO = 1·306 *g* Gerbstoff. *Sonnenschein*[7]), der *Fehling*sche Lösung verwendet, findet 1 *g* CuO = 0·4126 *g* Tannin.

---

[1]) *Sanio,* Einige Bemerkungen über den Gerbstoff und seine Verbreitung bei den Holzpflanzen. Botan. Ztg. **1883**. S. 17. — Vgl. auch *E. Wagner*, Über das Vorkommen und die Verbreitung des Gerbstoffes bei Crassulaceen. Diss. Göttingen 1887.

[2]) *F. Kutscher,* Über die Verwendung der Gerbsäure im Stoffwechsel der Pflanze. Flora. Bd. **66**. S. 33 (1883). — Vgl. auch *Büttner,* Über Gerbsäurereaktionen in der lebenden Pflanzenzelle. Diss. Erlangen 1890.

[3]) *G. Kraus,* Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffes. Leipzig 1889. S. 67.

[4]) *J. v. Schröder,* Beitrag zur Kenntnis der Frühjahrsperioden des Ahorns. Jahrb. d. wissensch. Botanik. Bd. **7**. S. 261 (1868). — *E. Drabble* und *M. Nierenstein,* On the role of phenoles, thannic acids and oxybenzoic acids in cork-formation. Biochem. Journ. Vol. **2**. p. 96 (1907).

[5]) *J. Dekker,* De Looistoffen. Bd. **1**. S. 199 (1906).

[6]) *H. Fleck,* Zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure. Deutsche Gerberzeitung. Bd. **3**. S. 14 (1860).

[7]) *A. Sonnenschein,* Paraguy-Tee. Jahrb. f. Pharmazie. **1868**. S. 150. — Derselbe, Zur volumetrischen Bestimmung des Tannins. *Dinglers* Polytech. Journ. Bd. **256**. S. 555 (1885).

3. Methode von *Jean*.[1] Diese beruht auf dem Vergleich zwischen den mit Eisenchlorid versetzten Lösungen und denjenigen von bekanntem Tanningehalt. Nach *Naumann*[2] eignen sich Ferrum citricum ammoniatum und Ferrum citricum oxydatum, das mit Ammoniak schwach abgedampft wird, besser als Ferrum sesquichloratum, sulfuricum und Sulfuricum oxydatum. Für Deckglasbeobachtungen verwendet *Büttner*[3] folgende Konzentrationen: 1:500, 1:1000, 1:1500 und 1:2000.

4. Methode von *G. Kraus*.[4] Für seine klassischen Untersuchungen über die Physiologie des Gerbstoffes verwendet *Kraus* die *Löwenthal*sche Methode[5], ohne aber die „Nichtgerbstoffe" zu berücksichtigen, d. h. er titriert direkt, ohne eine zweite Titration der mit Hautpulver entgerbten Lösung auszuführen. Die so erhaltenen Resultate sind also ganz relativ. Die Chamälonlösung ist so gestellt, daß 1 *cm*³ derselben 2 *mg* Tannin entspricht.[6]

5. Methode von *Nierenstein* und *C. W. Spiers*.[7] Diese beruht auf direkter Titration des Pflanzensaftes mit Permanganat und darauffolgender Titration der mit Kasein nach *Nierenstein* und *Körner*[8] entgerbten Lösung. Die Differenz gibt den absoluten Gerbstoffgehalt. Die Lösungen werden wie folgt gestellt:

a) Indigolösung. 5 *g* im Liter.

b) Permanganatlösung. Auf Ammoniumoxalat eingestellt 1 *g* Ammoniumoxalat = 0·4648 *g* Gallusgerbsäure.

c) Fettfreies Kasein.

Ausführung der Analyse: 5 *cm*³ der zu untersuchenden Lösung (verdünnter Pflanzensaft) werden mit 750 *cm*³ verdünnt und mit 20 *cm*³ Indigo versetzt und hierauf wie bei der *Löwenthal*schen Methode in flacher Eindampfschale titriert. Hierauf werden 50 *cm*³ der Lösung zweimal je 15 Minuten mit je 1 *g* „fettfreiem" Kasein geschüttelt, filtriert und 5 *cm*³ wie oben mit Permanganat titriert.

Die so erhaltenen Werte sind zwischen 0·04—0·52% Gerbstoff zuverlässig.

[1] *Jean*, Wertbestimmung der Gerbstoffe auf kolorimetrischer Grundlage. Archiv d. Pharmazie. Bd. **214**. S. 992 (1885). Vgl. auch *Durier*, Dosage volumétrique du tannin. L'Union pharmac. T. **24**. p. 548 (1884) und *Hinsdale*, Kolorimetrische Gerbstoffbestimmung. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. **30**. S. 365 (1891).

[2] *O. Naumann*, Über den Gerbstoff der Pilze. Diss. Erlangen 1895.

[3] *R. Büttner*, Über Gerbsäurereaktionen in der lebenden Pflanzenzelle. Diss. Erlangen 1890.

[4] *G. Kraus*, Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffes. Leipzig 1889.

[5] Vgl. dieses Handb., Bd. **6**. S. 177 (1912).

[6] Vgl. auch *O. Naumann*, l. c. S. 16.

[7] *Nierenstein* und *Spiers*, noch nicht veröffentlicht.

[8] Vgl. dieses Handb., Bd. **6**. S. 176 und Fußnote 2 auf S. 178 (*Nierenstein* und *Thompson*).

Darstellung von physiologisch wirksamen Aminen, welche durch Entkarboxylierung aus Aminosäuren hervorgehen.

Von **G. Barger**, London.

Durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstehen aus den indifferenten Aminosäuren Basen, von welchen einige wegen ihrer physiologischen Wirksamkeit gerade in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. Die Wirkung des Isoamylamins, des Phenyläthylamins und des p-Oxyphenyläthylamins wurde entdeckt in einer Untersuchung von *Barger* und *Walpole*[1]) über faules Fleisch und im β-Iminazolyläthylamin erkannten *Barger* und *Dale*[2]) einen sehr wirksamen Bestandteil des Mutterkorns. Im folgenden sind hauptsächlich diejenigen Methoden beschrieben, welche sich im Laboratorium am besten zur Darstellung kleinerer Mengen der pharmakologisch wichtigsten Amine eignen. Die chemischen Methoden sind naturgemäß in den einzelnen Fällen verschieden; allgemeines über die bakterielle Entkarboxylierung findet sich in dem Abschnitt über das Iminazolyläthylamin.

Darstellung des ω-Phenyläthylamins, $C_8H_{11}N$.

Die Base entsteht aus Phenylalanin durch Erhitzen und durch Fäulnis, wird aber am besten durch Reduktion des Benzylcyanids gewonnen. Die beste Ausbeute (53·4% der Theorie) wurde von *Wohl* und *Berthold*[3]) erhalten nach folgendem Verfahren:

In einer auf einem Baboblech in einem $^3/_4$ *l* fassenden Rundkolben zum Sieden erhitzten Lösung von 50 *cm*³ Benzylcyanid in 350 *cm*³ absolutem Alkohol wurden 40 *g* Natrium (die theoretisch nötige Menge) durch das Kühlrohr des sehr langen Rückflußkühlers sehr schnell, in 15 Minuten, zugegeben. Nach einer weiteren Stunde war alles Natrium in Lösung. Jetzt wurden, während das Gemisch noch warm war, 150 *cm*³ Wasser zugesetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Der wässerige alkalische Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert und das Übergegangene (3 *l*) nach dem Ansäuern mit 9 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure (D = 1·84) auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft. Die Menge des so gewonnenen schwefelsauren Phenyläthylamins betrug 39·1 *g*.

Darstellung des p-Oxyphenyläthylamins, $C_8H_{11}ON$.

---

[1]) *G. Barger* und *G. S. Walpole*, Isolation of the pressor principles of putrid meat. Journ. Physiol. Vol. **38**. p. 343 (1909).

[2]) *G. Barger* und *H. H. Dale*, 4-β-Aminoethylglyoxaline (β-Iminazolylethylamine) and the other active principles of Ergot. Journ. Chem. Soc. Vol. **97**. p. 2592 (1910).

[3]) *A. Wohl* und *E. Berthold*, Über die Darstellung der aromatischen Alkohole und ihrer Azetate. Ber. d. Deutschen Chem. Ges. Bd. **43**. S. 2183 (1910).

A. Aus Tyrosin. Kleine Mengen kann man sehr leicht aus Tyrosin durch Erhitzen darstellen, wie es *Schmitt* und *Nasse*[1]) schon vor fast 50 Jahren getan haben.

Nach *Ehrlich* und *Pistschimuka*[2]) erhitzt man Tyrosin in Portionen von je 1 *g* in starkwandigen Reagenzgläsern in einem Bade aus *Wood*schem Metall unter einem Druck von 12—25 *mm* langsam bis auf 270°. Das sich im oberen Teil des Reagenzglases bildende, fast weiße Sublimat wird nach beendetem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure herausgelöst, die salzsaure Lösung nach Klärung mit Tierkohle verdampft und der Rückstand aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert. Man erhält so reines p-Oxyphenyläthylaminhydrochlorid in einer Ausbeute von 50% der Theorie. Die Reinigung als freie Base ist unten beschrieben.

B. Durch Synthese.[3]) Von den verschiedenen direkten Synthesen des p-Oxyphenyläthylamins dürfte die älteste, von *Barger*[4]), wohl die einfachste sein. Sie beruht auf der Reduktion des p-Oxybenzylcyanids, welch letzteres leicht nach *Pschorr*, *Wolfes* und *Buckow*[5]) durch Nitrieren, Reduzieren und Diazotieren aus Benzylcyanid zu gewinnen ist.

In 5 *g* p-Oxybenzylcyanid, gelöst in wenig absolutem Alkohol, gibt man allmählich 7—10 *g* Natrium in kleinen Stücken. Man erhält die Lösung im Sieden und fügt von Zeit zu Zeit gerade so viel Alkohol hinzu, als zur Lösung von ausgeschiedenem Natriumalkoholat ausreicht. Ist alles Natrium in Lösung, so wird mit Salzsäure neutralisiert und das Gemisch zur Trockne eingedampft. Der Rückstand (hauptsächlich Kochsalz) wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung kann man entweder das Chlorid des p-Oxyphenyläthylamins durch Zusatz von Äther fällen, oder daraus zur weiteren Reinigung die freie Base darstellen. Im letzten Falle verdampft man die alkoholische Löung des Chlorids nach Zusatz von Natriumkarbonat auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck, trocknet den Rückstand durch abermaliges Abdampfen mit Alkohol und zieht ihn dann so lange mit neuen Portionen siedendes Xylol aus, bis beim Erkalten die freie Base nicht mehr auskristallisiert. Durch Vakuumdestillation (Siedep. 161—163° bei 2 *mm*; 175—181° bei 8 *mm*) bekommt man die Verbindung sehr leicht ganz rein und weiß. Die Ausbeute beträgt 50% des angewandten p-Oxybenzylcyanids.

Andere Synthesen des p-Oxyphenyläthylamins beruhen auf der Darstellung seines Methyläthers aus Anisaldehyd, am besten nach dem Verfahren von *Rosenmund*.[6])

Die Methode von *Barger* und *Walpole* zur Isolierung von p-Oxyphenyläthylamin aus Fäulnisgemischen wurde schon im Bd. II, S. 1035 dieses Handbuches von *Ackermann* beschrieben. Die übliche Methode zur Abscheidung von Basen mittelst Phosphorwolframsäure ist dazu weniger

[1]) *R. Schmitt* und *O. Nasse*, Beitrag zur Kenntnis des Tyrosins. *Liebigs* Ann. Bd. **133**. S. 211 (1865).

[2]) *F. Ehrlich* und *P. Pistschimuka*, Überführung von Aminen in Alkohole durch Hefe- und Schimmelpilze. Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. Bd. **45**. S. 1008 (1912).

[3]) Synthetisches p-Oxyphenyläthylamin ist bei der Firma *Burroughs, Welcome & Co.* in London unter dem Namen „Tyramine" käuflich.

[4]) *G. Barger*, Isolation and synthesis of p-Hydroxyphenylethylamine, an active principle of ergot, soluble in water. Journ. Chem. Soc. Vol. **95**. p. 1123 (1909).

[5]) *R. Pschorr*, *O. Wolfes* und *W. Buckow*, Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe; Synthese von (1) und (3) Methoxyphenanthren. Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. Bd. **33**. S. 162 (1900).

[6]) *K. W. Rosenmund*, Über β-Oxyphenyläthylamin. Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. Bd. **42**. S. 4778 (1909).

geeignet. Obgleich Fäulnisgemische kein gutes Ausgangsmaterial zur Darstellung des p-Oxyphenyläthylamins bilden, kann man die Base ziemlich leicht nach dem Prinzip der *Barger-Walpole*schen Methode mittelst Amylalkohol aus entfettetem Emmentaler oder Gruyèrekäse gewinnen. Nach einem ähnlichen Verfahren hat neuerdings *Henze*[1]) das Gift aus den Speicheldrüsen der Cephalopoden als p-Oxyphenyläthylamin identifiziert.

Darstellung des Indoläthylamins (3-β-Aminoäthylindols), $C_{10}H_{12}N_2$.

A. Aus Tryptophan. Die Darstellung dieser Base aus Tryptophan gelingt nicht auf chemischem Wege. Durch Fäulnis hat *Laidlaw*[2]) sie einmal erhalten, aber mehrere andere Versuche schlugen fehl.

0·5 *g* Tryptophan wurde gelöst in 250 *cm*³ eines Gemisches aus 2 *g* Wittepepton, 8 *g* Glukose, eine Spur Natriumphosphat, eine Spur Magnesiumsulfat, 5 *g* Kreide und 1 *l* Leitungswasser. Die Lösung wurde geimpft mit einer Kultur aus faulem Pankreas, welche sich als fähig erwiesen hatte, Histidin und Tyrosin zu entkarboxylieren. Nach 14 Tagen bei 37° wurde die Lösung mit Kohle gekocht, auf 100 *cm*³ eingeengt und mit wässeriger Pikrinsäure in Überschuß versetzt. Beim Erkalten schied sich das sehr wenig lösliche orangerote Pikrat des Indoläthylamins kristallinisch aus; es wurde aus Alkohol und dann aus wässerigem Azeton umkristallisiert. Ausbeute 0·14 *g*.

B. Durch Synthese. Die sicherste Methode zur Darstellung des Indoläthylamins und die einzige, welche für größere Mengen in Betracht kommt, ist die Synthese nach *Ewins*[3]) aus dem Azetal des γ-Aminobutyraldehyds. Letztere Verbindung ist nach *Wohl*, *Schäfer* und *Thiele*[4]) ziemlich leicht aus Glyzerin darstellbar und wird nach *Brabant*[5]) gereinigt.

4 *g* des Azetals, 2·6 *g* Phenylhydrazin und 3·6 *g* wasserfreies Chlorzink werden 3 Stunden lang in einem offenen Gefäß auf 180° erhitzt. Man löst das Reaktionsprodukt in verdünnter Essigsäure, schüttelt die Lösung mit Äther aus und entfernt das Zink mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzink wird im Vakuum auf 10 *cm*³ eingeengt; nach dem Erkalten scheidet sich dann das Chlorid des Indoläthylamins kristallinisch aus. Es wird aus 95%igem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Äther umkristallisiert und stellt dünne Prismen dar, die bei 246° schmelzen und bei 18° in etwa 12 Teilen Wasser löslich sind. Ausbeute 40—45% der Theorie. Die freie Base erhält man als bald kristallisierendes Öl durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge zu der wässerigen Lösung des Chlorids. Aus Benzol-Alkohol umkristallisiert, bildet sie lange, bei 145—146° schmelzende Nadeln.

Darstellung des Agmatins (Guanidinobutylamins), $C_5H_{14}N_4$.

Darstellung aus Heringsperma nach *Kossel*.[6]) 4 *kg* Heringsperma wird mit 800 *cm*³ Wasser, enthaltend 40 *cm*³ konzentrierte Schwefelsäure 10 Stunden lang im

---

[1]) *M. Henze*, β-Oxyphenyläthylamin, das Speicheldrüsengift der Cephalopoden. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. **87**. S. 51 (1913).

[2]) *P. P. Laidlaw*, The physiological action of indolethylamine. Bio-chemical Journ. Vol. **6**. p. 150 (1911).

[3]) *A. J. Ewins*, The synthesis of 3-β-Aminoethylindole. Journ. Chem. Soc. Vol. **99**. p. 270 (1911).

[4]) *A. Wohl*, *K. Schäfer* und *A. Thiele*, Über γ-Amidobutyraldehyd und das Pyrrolidin. Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. Bd. **38**. S. 4157 (1905).

[5]) *V. Brabant*, Über das Homologe des Muskarins in der C_3-Reihe. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. **86**. S. 208 (1913).

[6]) *A. Kossel*, Über das Agmatin. Zeitschr. physiol. Chem. Bd. **66**. S. 257 (1910).

Autoklaven bei 4 Atm Druck erhitzt. Die Lösung wird filtriert und im Filtrat werden die Alloxurbasen mit Quecksilbersulfat gefällt. Das abgenutschte Filtrat wird mit soviel Quecksilbernitrat versetzt, bis mit Natriumkarbonat bei einer Tupfelprobe gelbes Oxyd fällt und dann mit Baryt gesättigt. Der Niederschlag wird abgesaugt, möglichst sorgfältig ausgewaschen und bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Schwefelsäure wird mit Baryt entfernt und die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung, wie oben angegeben, mit Silbernitrat und Baryt behandelt. Die Argininfraktion, mit Pikrinsäure gefällt, gibt zuerst einen amorphen Niederschlag und bei weiterem Zusatz von Pikrinsäurelösung Kristallaggregate des Agmatinpikrats.

Das Agmatinsulfat kristallisiert durch Zusatz von warmem Methylalkohol zu der konzentrierten heißen wässerigen Lösung.

Synthese nach *Kossel*.[1]) Eine wässerige Lösung von 1·9 *g* Putreszin und 1 *g* Cyanamid wurde 17 Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Agmatin wurde dann mit Silbernitrat und Baryt abgeschieden nach dem Verfahren, das in Bd. II, S. 502 dieses Handbuches für Arginin angegeben wurde. Ausbeute 0·4 *g* des kreidigen Agmatinkarbonats.

Ebenfalls nach dem Silbernitrat-Barytverfahren haben *Engeland* und *Kutscher*[2]) das Agmatin aus Mutterkorn gewonnen.

Darstellung des β-Iminazolyläthylamins, $C_5H_9N_3$.

Es kommen hauptsächlich drei Darstellungsmethoden in Betracht: aus Histidin durch Erhitzen mit Säuren, aus Histidin durch bakteriellen Abbau und die Synthese. Die erste Methode ist die bequemste und sicherste für kleine Mengen, die letzte ist für große Mengen vorzuziehen. Die zweite Methode soll etwas eingehender beschrieben werden, weil sie das am besten untersuchte Beispiel einer bakteriellen Entkarboxylierung darstellt und die erhaltenen Resultate wohl auch auf andere Aminosäuren anwendbar sein dürften.

Das Iminazolyläthylamin reinigt man schließlich immer als Pikrat. Das Dipikrat bildet tiefgelbe rhombische Tafeln, welche in heißem Wasser schwer löslich sind und bei etwa 230—239° schmelzen. Durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausschütteln mit Äther wird es in das Dichlorid umgewandelt, das aus heißem Äthylalkohol gut kristallisiert und bei 240° schmilzt. Das Chlorid ist in kaltem Äthylalkohol wenig löslich, leicht dagegen in Methylalkohol.

A. Aus Histidin durch Säuren. Erhitzt man Histidin allein oder mit Kalk, so wird das Iminazolyläthylamin nur spurenweise gebildet; dagegen läßt sich nach *Ewins* und *Pyman*[3]) eine Ausbeute von etwa 20% erreichen, wenn man Histidin unter bestimmten Bedingungen mit Säuren erhitzt. Die Ausbeute steht zwar gegen die besten Resultate des bakteriellen Abbaues zurück, aber die Säuremethode ist einfacher und mehr zuverlässig.

[1]) *A. Kossel*, Synthese des Agmatins. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. **68**. S. 170 (1910).

[2]) *E. Engeland* und *Fr. Kutscher*, Über eine zweite wirksame Sekalebase. Zentralblatt f. Physiol. Bd. **24**. S. 479 (1910).

[3]) *A. J. Ewins* und *F. L. Pyman*, Experiments on the formation of 4 (or 5)-β-Aminoethylglyoxaline from histidine. Journ. Chem. Soc. Vol. **99**. p. 339 (1911).

2 *g* Histidinmonochlorid werden in einem neuen Bombenrohr (aus „Robax" oder einem ähnlichen Glase) mit 4 *cm*³ 20%iger wässeriger Schwefelsäure 3 Stunden auf 265—270° erhitzt (Thermometer im Schutzmantel). Zu der dunkelbraunen Reaktionsflüssigkeit gibt man nach dem Erkalten Sodalösung, solange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltriert und das Filtrat wird neutralisiert und auf 15 *cm*³ eingedampft. Man gibt dann 1·5 *g* Pikrinsäure in heißgesättigter wässeriger Lösung hinzu, filtriert eine geringe Menge eines schmierigen Niederschlages ab und läßt erkalten. Das Monopikrat des Iminazolyläthylamins scheidet sich kristallinisch ab und wird aus Wasser umkristallisiert. Etwas gekrümmte gelbe Nadeln. F. P. 233—234°. Ausbeute 0·85 *g*.

B. Durch bakteriellen Abbau von Histidin. Dieser wurde zuerst von *Ackermann*[1]) durchgeführt.

49 *g* Histidinchlorhydrat in 4 *l* Wasser mit 10 *g* Pepton-Witte, 20 *g* Traubenzucker, einige Tropfen Magnesiumsulfat und Natriumphosphat, sowie einem Überschuß von Kalziumkarbonat wurden 52 Tage bei 35° faulen gelassen. Als Impfmaterial diente eine Flocke eines frisch zerhackten Rinderpankreas, das 24 Stunden mit wenig stark verdünnter Sodalösung im Brutschrank gestanden hatte.

Nach beendeter Fäulnis wurde vom überschüssigen Kalziumkarbonat abfiltriert, das Filtrat bei schwach phosphorsaurer Reaktion auf ungefähr einen Liter eingeengt und nun dem Verfahren von *Kutscher* respektive *Kutscher* und *Ackermann* unterzogen (dieses Handbuch, Bd. II, S. 1044 und 1066). Dabei wurde das β-Iminazolyläthylamin als Silberverbindung im Silberniederschlag II gefällt; letzterer wurde abfiltriert und durch Salzsäure vom Silber befreit. Die Basen wurden dann abermals mit Phosphorwolframsäure gefällt und durch Zersetzen mit Baryt in der üblichen Weise in eine Lösung der Karbonate übergeführt. Nach dem Einengen zum dünnen Sirup wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung gefällt. Ausbeute des Dipikrats des Iminazolyläthylamins 53·8 *g*; das Filtrat vom Silberniederschlag II lieferte noch 7·8 *g*, insgesamt 61·2 *g* = etwa 42% der Theorie.

Öfters verläuft die Reaktion weniger gut. Die Versuchsbedingungen zur Erzielung einer guten Ausbeute sind von *Berthelot* und *Bertrand*[2]) und besonders von *Mellanby* und *Twort*[3]) festgestellt worden. Die französischen und die englischen Autoren haben aus Fäzes einen Bazillus isoliert, der im hohen Grade imstande ist, Histidin zu entkarboxylieren. Das Prinzip der Isolierung war in den beiden Untersuchungen dasselbe: wiederholtes Überimpfen der Mischkultur in eine Histidinnährlösung und nach genügender Anreicherung des in Frage kommenden Organismus, Impfung auf Agar-Agar. Ob die Bazillen der beiden Untersuchungen identisch sind, ist zweifelhaft, jedenfalls existiert eine ganze Reihe von Spaltpilzen, die zur Entkarboxylierung befähigt sind.

Berthelot und *Bertrand* benutzten eine Methode, die zuerst von *Berthelot* auf Tyrosin angewandt worden war. Die Lösung enthielt pro Liter 0·75—2·0 *g* Tyrosin oder Histidin, 0·2 *g* K_2SO_4, 0·2 *g* $MgSO_4$, 0·5 *g* K_2HPO_4, 0·25 *g* KNO_3 und 0·02 *g* $CaCl_2$.

[1]) *D. Ackermann*, Über den bakteriellen Abbau des Histidins. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. **65**. S. 504 (1910).

[2]) *A. Berthelot* und *D. M. Bertrand*, Recherches sur la flore intestinale. Isolement d'un microbe capable de produire de la β-imidazolyléthylamine aux dépens de l'histidine. Compt. rend. T. **154**. p. 1643 (1912). — Dieselben, Sur quelques propriétés biochimiques du Bacillus aminophilus intestinalis. Ibid. T. **154**. p. 1826 (1912).

[3]) *E. Mellanby* und *F. W. Twort*, On the presence of β-imidazolylethylamine in the intestinal wall; with a method of isolating a bacillus from the alimentary canal, which converts histidin into this substance. Journ. Physiol. Vol. **45**. p. 53 (1912).

Nach mehreren Kulturen in diesem Medium wurde auf Agar geimpft. Der Bacillus aminophilus intestinalis dieser Autoren ähnelt B. pneumoniae und B. lactis aerogenes und greift Zuckerarten leicht an. Er ist proteolytisch, aber nicht peptolytisch. Er wächst auch ohne Aminosäuren in Lösungen, die pro Liter 2 *g* K_2HPO_4, 1 *g* $MgSO_4$, Spuren von $CaCl_2$ und ein stickstoffhaltiges Salz enthalten, wie Kaliumnitrat, Ammoniumsulfat oder Nitrat; er wächst auch gut auf Ammoniumsuccinat. Gibt man Histidin als einzige Stickstoffquelle, so wird das anfangs gebildete Iminazolyläthylamin schließlich wieder zerstört, ebenso wie β-Oxyphenyläthylamin, Kreatin, Hordenin usw.

Mellanby und *Twort* impften Peptonbouillon, enthaltend 1% Histidin, in Röhren mit Fäzes. Nach einer anaeroben Züchtung von 5—7 Tagen bei 37° wurde in eine neue Röhre übergeimpft und nach Wiederholung dieses Verfahrens wurde mit der letzten Mischkultur eine peptonfreie Lösung folgender Zusammensetzung infiziert: Wasser 100 *g*, Ammoniumtartrat 1 *g*, Dikaliumphosphat 0·1 *g*, Magnesiumsulfat 0·02 *g*, Kalziumchlorid 0·01 *g*, Histidin 1 *g*. Durch Plattenkultur auf Agar-Agar isolierten sie einen kleinen Gram-negativen Bazillus der Typhus-Coli-Gruppe, der Histidin sehr leicht entkarboxyliert.

Wie *Mellanby* und *Twort* hervorheben, verläuft die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Histidin recht glatt, wenn man in Reagenzröhren arbeitet; sie ist aber meistens sehr träge und unvollständig bei Anwendung größerer Flüssigkeitsmengen. Daher raten diese Forscher beim Arbeiten im größeren Maßstab die Histidinlösung mit entsprechend großen Mengen einer kräftig wachsenden Kultur zu infizieren. Die Kultur erhält man am besten auf Glyzerin-agar; sie soll nicht älter sein als 24 Stunden. Man spült sie mittelst wenig physiologischer Salzlösung vom Nährboden ab und infiziert die Histidinlösung mittelst einer sterilen Pipette. Die Histidinlösung soll nicht stärker als 0·1% sein; am einfachsten löst man das Histidin in *Ringer*scher Lösung und benutzt für jeden Liter die Kulturen aus zwei Agarröhren. Die beste Inkubationszeit ist eine Woche.

Herr Dr. *R. A. O'Brien* hat mir gütigst mitgeteilt, daß er etwa 30 verschiedene Arten von Darmbakterien auf ihre Fähigkeit geprüft hat, Histidin zu entkarboxylieren, und etwa ein Drittel in dieser Hinsicht mehr oder weniger wirksam gefunden hat. Darunter waren drei Rassen der B. coli-Gruppe imstande, Histidin fast quantitativ in das entsprechende Amin umzuwandeln. Daher ist wohl nicht anzunehmen, daß diese Wirkung auf Histidin und auf andere Aminosäuren, auf eine einzige Spezies beschränkt ist.

Mellanby und *Twort* und auch *O'Brien* ermittelten die Menge des gebildeten Amins auf physiologischem Wege durch seine Wirkung auf den überlebenden Meerschweinchenuterus, nach *Dale* und *Laidlaw*.[1] Will man das gebildete Iminazolyläthylamin rein darstellen, so kann man das oben beschriebene Verfahren von *Ackermann* benutzen, daß aber, besonders wenn die Nährlösungen peptonfrei sind, sich sehr vereinfachen läßt. Die Trennung des Amins von Histidin ist sehr leicht, da das Dipikrat der ersten Base viel weniger löslich ist, als das gleichzeitig entstehende Histidinmonopikrat. Man muß nur zuerst anorganische Salze entfernen.

[1] *H. H. Dale* und *P. P. Laidlaw*, A method of standardising pituitary (infundibular) extracts. Journ. of Pharmacol. and exper. Therapeutics. Vol. 4. p. 75 (1912).

eventuell durch Fällen des Histidins und des Amins durch Silbernitrat und Baryt.

Synthese des β-Iminazolyläthylamins.

Das Iminazolyläthylamin wurde zum ersten Male dargestellt von *Windaus* und *Vogt*[1]) durch Abbau der Iminazolylpropionsäure über das Azid nach *Curtius*; diese Säure ist sowohl aus Histidin als auch synthetisch darstellbar, aber dennoch ist die Synthese von *Windaus* und *Vogt* weniger geeignet für die Darstellung größerer Mengen von Iminazolyläthylamin. Dies geschieht am besten nach der direkten Synthese von *Pyman*[2]), welche ausgeht vom Diaminoazeton (I).

```
CH2 NH2 . HCl        CH . NH                CH . NH
|                    ‖      \               ‖      \
CO           -->     ‖       >CSH   -->     ‖       >CH
|                    C——N  //               C——N  //
CH2 NH2 . HCl        |                      |
                     CH2 . NH2              CH2 OH
      I                   II                   III  ↓
CH . NH              CH . NH                CH . NH
‖      \             ‖      \               ‖      \
‖       >CH   <--    ‖       >CH    <--     ‖       >CH
C——N  //             C——N  //               C——N  //
|                    |                      |
CH2 . CH2 . NH2      CH2 . CN               CH2 Cl
      VI                  V                    IV
```

Nach *Gabriels* Imidazolsynthese bekommt man mit Kaliumrhodanid das 2-Thiolaminomethylglyoxalin (II) und daraus durch Salpetersäure das Oxymethylglyoxalin (III). Letzteres wird nacheinander in das Chlormethylglyoxalin (IV) und das Cyanmethylglyoxalin (V) verwandelt, und schließlich erhält man daraus das Aminoäthylglyoxalin (= Iminazolyläthylamin) (VI) durch Reduktion.

Synthese des Iminazolyläthylamins nach *Pyman*.

Diese Synthese sei hier beschrieben wegen ihrer allgemeinen Bedeutung für die Darstellung von Histidinderivaten.

50 *g* Diaminoazetondichlorid [aus Zitronensäure über Azetondikarbonsäure und Diisonitrosoazeton nach *Kalischer*, Ber., Bd. 28, S. 1519 (1895) dargestellt] gibt man zu einer heißen Lösung von 30 *g* Rhodankalium in 50 cm^3 Wasser und erhitzt das Gemisch auf dem Dampfbade. Es entsteht anfangs eine klare Lösung, aus welcher sich aber

---

[1]) *A. Windaus* und *W. Vogt*, Synthese des Imidazolyläthylamins. Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. Bd. **40**. S. 3691 (1907).

[2]) *F. L. Pyman*, A new Synthesis of 4 (or 5-) β-aminoethylglyoxaline, one of the active principles of Ergot. Journ. Chem. Soc. Vol. **99**. p. 668 (1911). — Nach diesem Verfahren gewonnenes Iminazolyläthylamin ist unter dem Namen „Ergamine“ bei *Burroughs, Welcome & Co.* in London käuflich.

später Kristalle abscheiden. Nach $1^1/_2$ Stunden kühlt man, filtriert die Kristalle ab, kocht sie mit 75 *cm*³ Wasser, wodurch fast alles in Lösung geht, filtriert vom Ungelösten ab und mischt das Filtrat mit einer Lösung von 21 *g* trockenem Kaliumkarbonat in 75 *cm*³ Wasser. Man engt etwas ein und läßt dann das 2-Thiolaminomethylglyoxalin (etwa 8·2 *g*, F.-P. = 188°) auskristallisieren. Die Mutterlauge dieser Kristallisation wird mit der Mutterlauge der ersten Kristallisation gemischt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Den Rückstand extrahiert man mit Alkohol, verdampft diesen, verdünnt das zurückbleibende dunkle Öl mit wenig Wasser und bekommt so noch eine bedeutende Menge von Thiolaminoglyoxalin (etwa 17·9 *g*; zusammen also 26·1 *g* oder 64% der Theorie).

Man gibt allmählich, während 20 Minuten, 15 *g* Thiolaminoglyoxalin zu 300 *cm*³ 10%iger Salpetersäure, welche im gelinden Sieden gehalten wird. Man kocht noch 10 Minuten länger, neutralisiert dann mit Natronlauge und gibt eine Lösung von 26·6 *g* Pikrinsäure in 600 *cm*³ siedendem Wasser hinzu. Beim Kühlen scheidet sich das Pikrat des Oxymethylglyoxalins aus; man kann es aus Wasser umkristallisieren und bekommt nach dem Einengen der Mutterlauge insgesamt eine Ausbeute von etwa 74% der Theorie.

Man führt letzteres Pikrat durch Schütteln mit Salzsäure und Äther in das Chlorid über und gibt von letzterem 36·5 *g* in kleinen Portionen zu 57 *g* Phosphorpentachlorid, welches sich in einem Rundkolben befindet. Man schüttelt tüchtig durch, gibt 50 *cm*³ Chloroform hinzu, um ein gutes Mischen zu erzeugen, und destilliert dann auf dem Wasserbade, schließlich im Vakuum, das Chloroform und das Phosphoroxychlorid ab. Der Rückstand, aus etwa 50 *cm*³ heißem Alkohol kristallisiert, gibt das Chlorid des Chloromethylglyoxalins, F.-P. 140—142°, in einer Ausbeute von 35·8 *g* = 86% der Theorie.

Die Lösung von 30 *g* dieses Chlorids in 135 *cm*³ absolutem Alkohol gibt man tropfenweise zu 90 *g* Cyankalium in 100 *cm*³ Wasser, welches bei 0° andauernd gerührt wird. Man filtriert das gebildete Chlorkalium ab, wäscht mit Alkohol nach und mischt das Filtrat mit 180 *cm*³ einer 10%igen Sodalösung. Nach dem Eindampfen im Vakuum zieht man den Rückstand mit heißem Essigäther aus, verdampft dieses Lösungsmittel und löst das zurückbleibende dunkle Öl in wenig warmes Wasser. Es kristallisiert dann etwa 7·5 *g* des reinen Cyanomethylglyoxalins aus. Durch Einengen der Mutterlauge und Überführung in die sauren Oxalate kann man in ziemlich mühsamer Weise noch weitere Mengen des Cyanmethylglyoxalins von einem Nebenprodukt (Nitril der α,β- bis Glyoxalinpropionsäure) trennen und so die Ausbeute an Cyanomethylglyoxalin auf etwa 50% der Theorie steigern.

Zu 10 *g* von Cyanomethylglyoxalin, gelöst in 50 *cm*³ absolutem Alkohol, gibt man im Laufe von einigen Minuten 25 *g* Natrium in Stücken. Während das Gemisch mit einer kleinen Flamme erhitzt wird, fügt man nach und nach etwa 200 *cm*³ absoluten Alkohol in Portionen von einigen Kubikzentimetern hinzu, bis nach $1^1/_4$ Stunde fast alles Natrium gelöst ist. Man bringt dann durch Zugabe von etwas Wasser die letzten Natriumreste in Lösung und säuert mit 120 *cm*³ konzentrierter Salzsäure an. Das Kochsalz wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen; das Filtrat wird stark eingeengt, mit 100 *cm*³ kalt gesättigter Sodalösung versetzt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen und der Auszug auf 50 *cm*³ konzentriert. Beim Erkalten scheidet sich dann das Natriumsalz der Iminazolylessigsäure in einer Menge von etwa 4·6 *g* aus. Die Mutterlauge dieses Nebenproduktes wird verdampft und den Rückstand, in wenig Wasser gelöst, gibt man zu einer kochenden Lösung von 30 *g* Pikrinsäure in 1 *l* Wasser. Es scheidet sich dann das Dipikrat des Iminazolyläthylamins kristallinisch aus, das durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wird; Ausbeute 14·6 *g*.

Die Analyse der seltenen Elemente.

Von **Rudolf Hanslian**, Berlin.

I. Qualitative Analyse.

A. Die charakteristischen Reaktionen der seltenen Elemente.

Gruppe der Alkalien.

Caesium und Rubidium.

Die Verbindungen dieser Elemente zeigen eine große Ähnlichkeit mit denen des Kaliums. Ihre Ionen sind gleichfalls einwertig, farblos und geben wie die des Kaliums mit Platinchlorwasserstoffsäure oder Weinsäure kristallinische Niederschläge.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung violett, durch Kobaltglas rosa. Durch das Spektroskop betrachtet, treten bei Caesium zwei blaue Linien in der Nähe der Strontiumlinie, bei Rubidium zwei blaue Linien im Ultraviolett auf (vgl. Spektraltafel S. 296).

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 fällt gelbes, kristallinisches Caesium- resp. Rubidiumplatinchlorid.

2. Weinsäure erzeugt einen weißen, kristallinischen Niederschlag.

Beide Reaktionen erfolgen nur in konzentrierter Lösung sofort, durch Schütteln wird das Entstehen der Niederschläge beschleunigt.

Lithium.

Lithium bildet nur einwertige, farblose Ionen.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung karminrot, im Spektroskop tritt eine glänzende rote Linie auf.[1])

b) Reaktionen auf nassem Wege.

Natriumphosphat (Na_2HPO_4) fällt aus konzentrierten Lösungen Lithiumphosphat (Li_3PO_4), löslich in viel Wasser.

---

[1]) Vgl. die Spektraltafel in Bd. V, 2, S. 1054.

Salzsäuregruppe.

Zu den Elementen, deren Ionen mit Salzsäure Niederschläge geben, gehören außer dem an dieser Stelle beschriebenen Thallium das Wolfram, Niob, Tantal und Molybdän. Da diese letzteren jedoch im Überschuß der Säure teilweise löslich sind und demzufolge noch in anderen Gruppen auftreten, wird auf ihre Eigenschaften daselbst näher eingegangen werden.

Thallium.

Das Thallium bildet einwertige, farblose Thalloionen und dreiwertige, schwach gelbgefärbte Thalliionen. Das beständigere ist das Thalloion. Es kann nur durch sehr kräftige Oxydationsmittel in das Thalliion überführt werden.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung intensiv smaragdgrün. Im Spektrum tritt nur eine grüne Linie auf (vgl. Spektraltafel S. 296).

b) Reaktionen auf nassem Wege.

Es werden hier nur die Reaktionen der beständigeren Thalloionen berücksichtigt.

1. Schwefelwasserstoff fällt aus schwach saurer, nicht aber aus stark saurer Lösung schwarzes Thallosulfid, unlöslich in Schwefelammon. Aus neutraler Lösung erfolgt die Abscheidung nur unvollständig, durch Zusatz eines Acetats wird sie vervollständigt.

Jodkalium fällt beim tropfenweisen Zusatz gelbes Thallojodid TlJ.

2. Salzsäure fällt weißes Thallochlorid $TlCl$, löslich in Natriumthiosulfat.

3. Platinchlorwasserstoffsäure fällt gelbes, kristallinisches Thallochlorplatinat Tl_2PtCl_6.

4. Kaliumchromat fällt gelbes Thallochromat.

Schwefelwasserstoffgruppe.

Platin.

Platin ist seinen Verbindungen zwei- und vierwertig. Wichtig ist die Eigenschaft der Platinkationen, mit Halogenen komplexe Anionen zu bilden. Von diesen haben die zweiwertigen komplexen Anionen die Zusammensetzung $PtCl_4$ (Chlorplatinition), die vierwertigen die Zusammensetzung $PtCl_6$ (Chlorplatination). Die letzteren sind die beständigeren und demgemäß die wichtigeren.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Platinverbindungen geben, mit Soda auf der Kohle erhitzt, graues schwammiges Metall, das durch Reiben mit dem Pistill im Achatmörser grauweißen Metallglanz annimmt. Es ist unschmelzbar und unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Königswasser.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

α) des Platinkations.

1. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung in der Kälte langsam, rascher in der Wärme dunkelbraunes Platinsulfid PtS_2, löslich in Ammondisulfid $(NH_4)_2S_2$ und in Königswasser.

2. Kaliumchlorid fällt aus konzentrierten Lösungen gelbes, kristallinisches $K_2(PtCl_6)$.

β) des komplexen Platinanions.

(Chlorplatinations, Chlorplatinsäure).

1. Schwefelwasserstoff gibt erst nach längerer Zeit eine schwarze Fällung von PtS_2.

2. Alkalijodid erzeugt eine intensiv dunkelrote Färbung.

3. Kalium- und Ammoniumsalze geben kristallinische gelbe Niederschläge.

Palladium.

Das Palladium zeigt zwei- und vierwertige Ionen. Nur die ersteren (Palladoionen) haben infolge ihrer Beständigkeit analytisches Interesse.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen werden alle Palladiumverbindungen unter Abscheidung von Metall zerstört, das, in Salzsäure oder besser in Königswasser gelöst, leicht durch nachstehende Reaktionen auf nassem Wege erkannt werden kann.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung schwarzes Palladosulfid, unlöslich in Ammonsulfid, löslich in Salzsäure und Salpetersäure (Unterschied vom Platin).

2. Jodkalium gibt schon mit sehr geringen Mengen Palladosalzen schwarzes Palladojodid PdJ_2 (sehr empfindlich), im Überschuß des Fällungsmittels mit brauner Farbe löslich.

3. Quecksilbercyanid fällt gelblichweißes Palladocyanid $Pd(CN)_2$, löslich in Kaliumcyanid und in Ammoniak.

Rhodium.

Das beständigste Ion des Rhodiums ist das dreiwertige.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Rhodiumverbindungen werden durch Erhitzen mit Soda auf Kohle vor dem Lötrohr zu Metall reduziert, das unlöslich in Königswasser, aufschließbar durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat ist. Sowohl durch dieses Verhalten, wie auch durch nachstehende Reaktionen ist es leicht zu identifizieren.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff fällt beim Erwärmen aus saurer Lösung braunes Rhodiumsulfid, unlöslich in Schwefelammon.

2. Kaliumnitrit erzeugt einen orangegelben Niederschlag von Kaliumrhodiumnitrit.

3. Alkalihydroxyde K(OH) oder Na(OH) bewirken langsam eine gelbe Fällung. Fügt man vorher etwas Alkohol hinzu, so erhält man eine schwarzbraune Fällung.

Iridium.

Iridium ist in seinen Verbindungen zwei-, drei- und vierwertig. Gleich dem Platin bildet es mit Halogenen komplexe Anionen. Das wichtigste komplexe Ion ist das Iridichlorion. Dasselbe wird durch Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, zu Iridochlorion reduziert. (Unterschied von der Platin-Chlorwasserstoffsäure.) Reduktionsmittel bewirken leicht eine Grünfärbung der Lösung.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Auf der Kohle mit Soda reduziert, erhält man graues, sprödes Metall, unlöslich in Königswasser (Unterschied von Platin).

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff reduziert in saurer Lösung Iridiionen zu Iridoionen und fällt diese als braunes Trisulfid Ir_2S_3, löslich in Ammoniumsulfid.

2. Kaliumsalze geben mit Iridichlorionen kristallinische, gelbbraune Niederschläge, dunkler als die analogen Chlorplatinate; Ammoniumsalze fällen dunkelrotes Ammonium-Iridichlorid.

3. Kocht man die Lösung eines Iridichlorions einige Zeit mit überschüssigem Kaliumnitrit, so wird sie gelb und scheidet bald einen Teil des Iridiums als gelblichweißen, in Säure unlöslichen Niederschlag ab (sehr charakteristisch).

Osmium.

Das Osmium tritt in seine Ionen 2-, 3-, 4-, 6- und 8wertig auf. Die für den Analytiker wichtigen Verbindungen leiten sich von der höchsten bekannten Sauerstoffverbindung, dem Osmiumtetroxyd (Überosmiumsäure) OsO_4 ab. Die Überosmiumsäure ist charakterisiert durch ihre große Flüchtigkeit und ihren stechenden Geruch. Bereits beim Erhitzen der wässerigen Lösung der Säure oder ihrer Salze verflüchtigt sie sich.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Osmiumverbindungen liefern beim Glühen im Wasserstoffstrome metallisches Osmium, in kompaktem Zustande unlöslich in allen Säuren, fein zerteilt, löslich in rauchender Salpetersäure.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällt braunschwarzes Osmiumsulfid, unlöslich in Schwefelammon.

2. Alkalilauge, Ammoniak und Alkalikarbonat fällen nach längerer Einwirkung rotbraunes Osmiumhydroxyd.

3. Indigo wird durch Überosmiumsäure entfärbt.

Ferrosulfat fällt schwarzes Osmiumdioxyd.

Zinnchlorür erzeugt eine braune Fällung, löslich in Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit.

Erhitzt man die Lösung des Chlorides mit Gerbsäure oder Alkohol, nach Zusatz von Salzsäure, so färbt sie sich dunkelblau. Es findet eine Reduktion zur zweiwertigen Stufe, Osmiumdichlorid ($OsCl_2$), statt. Ameisensaures Natrium und metallisches Zinn reduzieren dagegen direkt zu Metall.

4. Destilliert man die Lösung des Kaliumosmiumchlorids unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure aus einer kleinen Retorte in eine Vorlage von Natronlauge, so färbt sich letztere gelb; nach Ansäuren tritt ein stechender, an Chlor erinnernder Geruch von Osmiumtetroxyd auf (Unterschied von Ruthenium).

Ruthenium.

Ruthenium steht in Hinsicht auf seine Wertigkeiten dem Osmium sehr nahe. Das der Überosmiumsäure analoge Rutheniumtetroxyd ist ebenfalls leicht flüchtig und besitzt einen stechenden Geruch.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Erhitzen mit Natriumchlorid im Chlorstrome bei schwacher Glühhitze entsteht wasserlösliches Kaliumruthenchlorid. Die schwarzgrüne Schmelze löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff erzeugt in saurer Lösung zuerst keine Fällung, erst nach einiger Zeit färbt sich die Lösung lasurblau, zugleich wird ein brauner Niederschlag von unbestimmter Zusammensetzung, der in Salpetersäure löslich ist, abgeschieden (sehr empfindlich und charakteristisch).

Auch Ammonsulfid $(NH_4)_2S$ fällt braunschwarzes Sulfid.

2. Alkalilaugen fällen schwarzes Ruthenhydroxyd.

3. Kaliumnitrit bewirkt eine orangegelbe Färbung der Lösung, auf Zusatz einiger Tropfen Ammonsulfid wird die Farbe dunkelrot.

4. Kaliumrhodanid gibt mit Rutheniumverbindungen, bei Abwesenheit anderer Platinmetalle, allmählich eine rote bis purpurrote und beim Erhitzen violette Färbung (sehr charakteristisch).

5. Durch Destillation von verdünnten Lösungen nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure entsteht kein Ruthentetroxyd (Unterschied von Osmium).

Gold.

Das Gold ist in seinen Verbindungen ein- und dreiwertig. Die ersteren sind im gelösten Zustande sehr unbeständig. Für die Erkennung des

Goldes kommen daher nur die Eigenschaften der dreiwertigen Verbindungen in Betracht. Das Goldchlorid $AuCl_3$ verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zur Aurichlorwasserstoffsäure $AuCl_4H$, die mit Kationen schön kristallisierende Salze bildet.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Auf Kohle vor dem Lötrohr erhält man ein geschmolzenes, gelbes Metallkorn ohne Beschlag, löslich in Königswasser. Die Lösung wird eingedampft, und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Derselbe gibt alsdann mit Zinnchlorür die nachstehend beschriebene Goldpurpurreaktion.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung in der Kälte schwarzes Goldsulfid, in der Hitze braunes metallisches Gold.

2. Ammoniak fällt schmutziggelbes Knallgold von der Zusammensetzung $AuN_2H_3 . 3H_2O$, das im trockenen Zustande durch Schlag oder Erwärmen explodiert.

2. Oxalsäure fällt alles Gold in der Kälte, schneller in der Wärme als braunes Pulver (Unterschied von Platin). Das fein zerteilte Gold erscheint im auffallenden Lichte braun, im durchfallenden blau.

4. Zinnchlorür erzeugt je nach der Konzentration der angewandten Lösung einen Niederschlag von rosa bis purpurroter Farbe, den sogenannten Goldpurpur. Derselbe besteht aus einem Gemenge von kolloidalem Gold und kolloidaler Zinnsäure.

5. Wasserstoffsuperoxyd fällt in alkalischer Lösung sofort alles Gold braun aus (sehr empfindlich).

Molybdän.

Es kommen hier nur diejenigen Verbindungen in Betracht, welche sich vom Molybdäntrioxyd MoO_3 ableiten. Das Trioxyd ist die beständigste Sauerstoffverbindung, löslich in Säuren und in Alkalien. Das entsprechende Hydrat H_2MoO_4 erhält man beim Ansäuren einer Molybdatlösung. Die Molybdänsäure bildet mit vielen anderen Säuren (Arsensäure, Phosphorsäure) komplexe Ionen.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

1. Alkalimolybdate mit oder ohne Sodazusatz geben auf der Kohle vor dem Lötrohr graues Metall mit weißem Beschlage.

2. Molybdäntrioxyd, im Porzellantiegel erhitzt, sublimiert und gibt schön ausgebildete, weiße Kristalle, welche, mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf weißem Porzellan verdampft, beim Erkalten eine intensive Blaufärbung zeigen.

3. Die Boraxperle aller Molybdänverbindungen ist in der Oxydationsflamme in der Hitze gelb, in der Kälte farblos, in der Reduktionsflamme dunkelbraun.

4. Die charakteristischere Phosphorsalzperle ist als Reduktionsperle in der Kälte grasgrün bis bläulichgrün, als Oxydationsperle farblos.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung, unter vorübergehender Blaufärbung der Flüssigkeit, goldgelbes bis braunes Sulfid, löslich in Ammonsulfid. Zur völligen Ausfällung muß die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit in Druckflaschen erhitzt werden.

2. Erhitzt man Spuren einer Molybdänverbindung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einer weißen Porzellanschale, so färbt sich die erstarrende Masse beim Erkalten prächtig blau.

3. Alkalirhodanid[1]) in konzentrierter (20—25%) Lösung gibt schon mit Spuren von Alkalimolybdaten, nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure, Gelbfärbung. Beim Erhitzen entsteht eine rotgelbe Färbung, welche beim Schütteln mit Äther in denselben übergeht (sehr empfindlich).

4. Alkalimolybdate geben in stark salpetersaurer Lösung bei Anwesenheit von Ammoniumionen mit Phosphaten wie auch mit Arseniaten charakteristisch gelbe Fällungen.

Selen.

Das Selen ist ein dem Schwefel analoges Element. Es existiert in zwei allotropen Modifikationen. Die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modifikation erhält man leicht auf Zusatz von Wasser zu konzentrierter Schwefelsäure, in der metallisches Selen gelöst ist, als rotes Pulver. Beim Erhitzen auf 97° geht das rote, amorphe Selen in die schwarze Modifikation über. Das Selen verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme unter charakteristischem Geruch nach faulem Rettig zu Selendioxyd SeO_2, einem weißen kristallinischen Körper. Sehr giftig ist der dem Schwefelwasserstoff entsprechende Selenwasserstoff H_2Se. Infolge des analogen Verhaltens des Selens zum Schwefel läßt sich in vielen organischen Verbindungen an Stelle des Schwefels Selen substituieren, wiederum existieren aber auch in anderer Richtung weitgehende Verschiedenheiten zwischen diesen beiden Elementen, beispielsweise bei den Halogenverbindungen.

Das Selen bildet ein Oxyd SeO_2, das Selenigsäurenhydrid, und zwei Säuren, die selenige Säure H_2SeO_3 und die Selensäure H_2SeO_4.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Freies Selen färbt die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners kornblumenblau, Selenverbindungen müssen vorher am Asbestfaden in der oberen Reduktionsflamme zu Selen reduziert werden, wonach gleichfalls Blaufärbung sich zeigt.

[1]) Diese Reaktion beruht auf der Wirksamkeit des 5wertigen Molybdäns. Die Rhodanwasserstoffsäure reduziert an und für sich das 6wertige Molybdän zum 5wertigen, eines besonderen Reduktionsmittels bedarf es nach neueren Beobachtungen daher nicht. *Rosenhain* und *Koss*, Zeitschr. f. anorg. Chemie. Bd. 49. S. 143 (1911).

b) Reaktionen auf nassem Wege.

α) Freies Selen.

1. Fein zerriebenes, metallisches Selen oder amorphes Selen ist in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird rotes, amorphes Selen gefällt. (Unterschied von Tellur.)

2. Violette Auflösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff erleiden beim Schütteln mit Selen einen Farbenumschlag in Braunrot.[1] (Unterschied von Tellur.)

β) Selenige Säure

1. Um Spuren freier seleniger Säure nachzuweisen, empfehlen *Meyer* und *Jannek*[2] zu einem Kubikzentimeter der zu untersuchenden Lösung ein Kristallkörnchen (etwa 0·1 *g*) Natriumhydrosulfit hinzuzufügen, wodurch sofort eine Reduktion der selenigen Säure zu der intensiv rotgefärbten kolloidalen Form erfolgt. Liegt die selenige Säure als Selenit vor, so erhält man die gleiche Reaktion nach Ansäuren mit Salzsäure. Mit Hilfe dieser Reaktion sollen sich noch 0·0006% SeO_2 einwandfrei nachweisen lassen.

und Selenite.

2. Überschichtet man konzentrierte Schwefelsäure, welche Spuren seleniger Säure enthält, mit reinem Petroleum, so tritt sofort an der Berührungsstelle ein schwarzbrauner Ring auf, der sich beim Stehenlassen zu einer schwarzen Schicht auswächst.[3] Konzentrierte Schwefelsäure gibt mit reinem Petroleum erst nach einiger Zeit eine schwache Braunfärbung.

3. Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällt ein hellgelbes Gemisch von Selen und Schwefel, löslich in Ammonsulfid.

4. Reduktionsmittel (Schwefeldioxyd, Zinnchlorür, Hydrazinsulfat, Hydroxylaminchlorhydrat[4]) reduzieren die selenige Säure in salzsaurer Lösung zu rotem Selen, das beim Erhitzen der Lösung schwarz wird.

5. Baryumchlorid fällt in neutralen Selenitlösungen weißes Baryumselenit $BaSeO_3$, löslich in verdünnten Säuren.

6. Kupfersulfat erzeugt eine grünblaue, kristallinische Fällung (Unterschied von Selensäure).

γ) Selensäure

1. Freie Selensäure (kleines Kristall) färbt eine Lösung von Cholesterin in völlig wasserfreiem Chloroform (1 : 100) an der Berührungsfläche sofort violett, beim Schütteln nimmt die ganze Lösung eine violette

[1]) *E. Beckmann* und *R. Hanslian*, Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. **63**, S. 63 (1910).
[2]) Zeitschr. f. analytische Chemie, Bd. **52**, S. 534 (1913).
[3]) *E. Schulz*, Chemikerzeitung, Bd. **35**, S. 1129 (1911).
[4]) *Jannasch* und *Müller*, Berl. Ber. Bd. **31**, S. 2393 (1898).

Färbung an. Durch Erwärmen erfolgt Farbenumschlag in Grün und schließlich in Schmutziggrau.[1]

und Seleniate.

2. Schwefelwasserstoff erzeugt keine Fällung, kocht man jedoch vorher die Lösung mit Salzsäure, so wird die Selensäure zu seleniger Säure reduziert, worauf ein zitronengelbes Gemisch von Selen und Schwefel ausfällt.

3. Baryumchlorid erzeugt eine weiße Fällung von Baryumseleniat, unlöslich in verdünnten Säuren.

4. Kupfersulfat erzeugt keine Fällung.

5. Reduktionsmittel (Hydrazinsulfat, Hydroxylaminchlorhydrat) wirken wie auf Selenite, dagegen reduziert Schwefeldioxyd Selensäure nicht.

Tellur.

Das Tellur schließt sich hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften unmittelbar dem Selen und Schwefel an. Durch Schmelzen mit Cyankalium bei Luftabschluß wird Tellur in Kaliumtellurid K_2Te verwandelt, das sich in Wasser mit kirschroter Farbe löst. Durch Einleiten von Luft in diese Lösung wird amorphes Tellur als schwarzes Pulver wieder abgeschieden. (Unterschied von Selen.) Der dem Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff entsprechende Tellurwasserstoff H_2Te ist außerordentlich giftig. Tellur bildet zwei Oxyde, das Tellurdioxyd oder Tellurigsäureanhydrit TeO_2 und das Tellurtrioxyd oder Tellursäureanhydrit TeO_3. Die entsprechenden Säuren heißen tellurige Säuren und Tellursäure, ihre Salze Tellurite und Tellurate. Nur die Tellurite und Tellurate der Alkalien lösen sich in Wasser.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Freies Tellur färbt die nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners blaugrün, Tellurverbindungen sind vorher in der oberen Reduktionsflamme zu erhitzen. Man kann das verbrennende Tellur auf der äußeren Bodenfläche eines durch Wasser kaltgehaltenen Reagensglases als schwarzen Anflug auffangen und in wenig konzentrierter Schwefelsäure lösen, welche dadurch rot gefärbt wird.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

α) Freies Tellur.

1. Fein zerriebenes, metallisches oder amorphes Tellur ist in konzentrierter heißer Schwefelsäure mit karminroter Farbe löslich, auf Wasserzusatz scheidet sich schwarzes Tellur ab (Unterschied von Selen).

2. Violette Auflösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff erleiden beim Schütteln mit Tellur einen Farbenumschlag in Smaragdgrün[2] (Unterschied von Selen).

---

[1]) *R. Hanslian* und *A. Binz,* nach zurzeit noch unveröffentlichten Versuchen.

[2]) *R. Hanslian,* Diss. Leipzig 1910.

β) Tellurige Säure und Tellurite.

1. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung braunes Sulfid von der ungefähren Zusammensetzung TeS_2, leicht löslich in Schwefelammon.

2. Reduktionsmittel (wie Schwefeldioxyd, Zinnchlorür und Zink) fällen aus schwach saurer Lösung schwarzes Tellur.

γ) Tellursäure und Tellurate.

1. Schwefelwasserstoff und andere Reduktionsmittel (Hydrazinsulfat, Hydroxylaminchlorhydrat) wirken in der Wärme wie bei Telluriten, dagegen reduziert Schwefeldioxyd Tellursäure nicht.

2. Bleisalze fällen sehr schwer lösliches Bleitellurat.

Ammoniakgruppe.

Uran.

Von den verschiedenen Verbindungen des Urans interessieren uns analytisch nur die der vierten Wertigkeitsstufe, die Uranosalze, und die der sechsten, die Uranylsalze, welche sich vom Urandioxyd oder Uranyl UO_2 ableiten. Die Uranosalze sind sehr unbeständig und gehen an der Luft rasch in Uranylsalze über. Die Uranylverbindungen sind sämtlich gefärbt, gelb oder gelbgrün. Während sie im Wasser nur teilweise löslich sind, lösen sie sich glatt in Mineralsäuren.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Uranverbindungen färben die Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme grün, in der Oxydationsflamme gelb. Die Boraxperle zeigt gleiche Färbungen.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

Es finden hier nur die Reaktionen der beständigen Uranylverbindungen Berücksichtigung.

1. Kalium- und Natriumhydroxyd fällen gelbes Alkaliuranat ($K_2(Na_2)U_2O_7$), unlöslich im Alkaliüberschuß, löslich unter Bildung von komplexen Salzen in Ammoniumkarbonat.

Ammoniak verhält sich analog, bei Anwesenheit genügender Mengen Alkalikarbonat erfolgt die Fällung nicht.

2. Schwefelammon fällt braunes Uranylsulfid UO_2S, löslich in Ammonkarbonat. Bei Gegenwart von Ammonkarbonat erfolgt daher keine Fällung.

3. Ferrozyankalium fällt rotbraunes Uranylsalz (sehr empfindlich). Durch Kalilauge wird der braunrote Niederschlag gelb unter Bildung von Kaliumuranat.

Indium.

Das Indium kommt nur in Verbindung mit Zink in der Natur vor. Die Trennung erfolgt durch verdünnte Säuren, in denen das Zink gelöst wird.

während in den Rückständen eine Anreicherung des seltenen Elementes stattfindet. Der Gesamtrückstand wird schließlich in Salpetersäure aufgenommen. Aus der Lösung wird das Indium mit Natriumhydrosulfit kochend gefällt.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Indium färbt die Bunsenflamme blauviolett. Im Spektroskop erblickt man eine blaue und eine violette Linie. (Vgl. Spektraltafel S. 296.)

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak fällt weißes Indiumhydroxyd $In(OH)_3$, das in Kalilauge löslich ist.

2. Natriumhydrosulfit fällt beim Kochen basisches Indiumsulfit $In_2(SO_3)_3 + In_2O_3 + 8\,H_2O$.

Beryllium.

Beryllium tritt in seinen Verbindungen nur zweiwertig auf. Es bildet sowohl Kationen wie Anionen. Die zweiwertigen Berylliumverbindungen besitzen große Ähnlichkeit mit denen des dreiwertigen Aluminiums. Das Berylliumoxyd BeO ist weiß, in Säuren leicht löslich.

a) Reaktionen auf trockenem Wege

sind beim Beryllium nicht charakteristisch.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak fällt weißes Berylliumhydroxyd $Be(OH)_2$, dem Aussehen nach dem Aluminiumhydroxyd ähnlich, löslich in Salzsäure.

2. Kaliumhydroxyd fällt weißes, gallertartiges Berylliumhydroxyd, im Überschuß des Fällungsmittels als Kaliumberylliat $Be(OK)_2$ löslich.

3. Ammoniumkarbonat fällt weißes Berylliumkarbonat, leicht löslich im Überschuß des Fällungsmittels, durch Kochen wiederum als basisches Karbonat abgeschieden. (Unterschied von Aluminium.)

4. Zur Trennung des Berylliumhydroxyds vom Aluminiumhydroxyd bedient man sich des unterschiedlichen Verhaltens der Hydroxyde in Äthylamin[1]) (Aluminiumhydroxyd ist im Überschuß löslich, Berylliumhydroxyd nicht) oder des umgekehrten Vorgangs in zehnprozentiger Natriumhydrokarbonatlösung[2]) (Berylliumhydroxyd wird gelöst, Aluminiumhydroxyd nicht).

5. Kaliumsulfat gibt mit Berylliumsulfat eine schön kristallisierte Doppelverbindung, löslich in konzentrierter Kaliumsulfatlösung.

Die seltenen Erden.

Unter der Bezeichnung der „seltenen Erden" faßt man die Oxyde der nachstehenden 18 Elemente zusammen:

---

[1]) *C. Renz*, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 36. S. 2753 (1903).

[2]) *Parson*, Journ. of the Amer. Chem. Soc. Bd. 28. S. 1590 (1906).

Scandium	Sc	Gadolinium	Gd
Yttrium	Y	Terbium	Tb
Zirkonium	Zr	Dysprosium	Dy
Lanthan	La	Holmium	Ho
Cer	Ce	Erbium	Er
Praeseodym	Pr	Thulium	Tu
Neodym	Nd	Ytterbium	Yb
Samarium	Sm	Lutetium	Lu
Europium	Eu	Thorium	Th

Die Elemente sind in dieser Reihenfolge mit steigendem Atomgewicht geordnet. Scandium beginnt die Reihe mit der Größe 44·1. Thorium beschließt sie mit 232·4. Mit Ausnahme von Zirkonium und Thorium sind sämtliche Elemente in ihren Verbindungen dreiwertig, ihre Oxyde zeigen demnach die Formel R_2O_3. Cer bildet zwei Oxyde, das dreiwertige C_2O_3 und das vierwertige CeO_2. Zirkonium und Thorium treten dagegen nur vierwertig auf und besitzen daher nur Oxyde nach dem Typus RO_2.

In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ähneln sich sämtliche Vertreter der seltenen Erden in hohem Maße untereinander. Mit nur wenigen Ausnahmen findet man bei sämtlichen Elementen überhaupt keine prinzipiellen Unterschiede, sondern meist nur geringe Verschiedenheiten der Affinitäten und Löslichkeiten der analogen Verbindungen. Diese Ähnlichkeit hat ihren Grund in dem Zusammenvorkommen in der Natur. Die Mineralien, aus denen die seltenen Erden isoliert werden, enthalten niemals einzelne Vertreter, sondern stets ganze Gruppen dieser Elemente. Man hat von diesem Gesichtspunkte aus eine Einteilung der seltenen Erden nach dem natürlichen System eingeführt und unterscheidet demzufolge zwischen Ceriterden nach dem Mineral Cerit und Yttererden nach dem Mineral Ytterit oder Gadolinith. Außer diesen beiden Hauptgruppen kennt man noch Untergruppen der Yttererden, die Terbin-, Erbin- und Ytterbinerden. Die Gruppierung ist demnach folgende:

Elemente der Ceriterden:

Lanthan,
Cer,
Praeseodym,
Neodym,
Samarium

Elemente der Yttererden.

Scandium,
Yttrium.

Terbinerden { Europium, Gadolinium, Terbium.

Erbinerden { Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium.

Ytterbinerden { Ytterbium, Lutetium.

Der Name „Erden" weist auf die nahe Verwandtschaft dieser Elemente mit den Erdalkalien Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium hin. Sie sind mit Ausnahme von Zirkon- und Thorerde relativ starke Basen und bilden auch mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, neutrale Salze. Aus Ammonsalzen setzen sie Ammoniak in Freiheit, selbst von schwachen Säuren werden sie leicht gelöst. Von ihren Salzen sind die Nitrate und Haloide — mit Ausnahme der Fluoride — sowohl in Wasser wie auch in Alkohol leicht löslich.

Gemeinsame Reaktionen der Cerit- und Yttererden.

1. Ammoniak und Natronlauge fällen die seltenen Erden auch bei Anwesenheit von Ammonsalzen völlig als Hydroxyde, im Überschuß des Fällungsmittels nicht löslich.

2. Wasserstoffsuperoxyd fällt bei Zusatz von Alkalilauge sämtliche Erden als gelatinöse Peroxydhydrate. Thorium und Zirkonium werden auch aus neutraler und schwach saurer Lösung gefällt.

3. Schwefelammon fällt wie Ammoniak die Hydroxyde, Schwefelwasserstoff in saurer Lösung ist ohne Einwirkung.

4. Fluorwasserstoff oder Fluoride fällen die seltenen Erden sowohl aus neutraler wie saurer Lösung als Fluoride aus. (Wichtig zur Trennung von anderen Elementen.)

5. Oxalsäure fällt auch aus stark mineralsaurer Lösung die entsprechenden Oxalate vollständig. Mit Ausnahme des Zirkoniumoxalats sind die Oxalate sämtlicher seltenen Erden in Wasser, in Säuren, sowie auch im Überschuß des Fällungsmittels selbst schwer löslich. Die Oxalsäure ist demnach das wichtigste Gruppenreagens auf seltene Erden.

Lanthan.

Das Lanthan bildet nur ein Oxyd von der Zusammensetzung La_2O_3, das sich auch nach starkem Glühen leicht in Säuren zu einem farblosen Salze löst. Lanthansulfat ist nur in eiskaltem Wasser löslich. Erwärmt man eine so gesättigte Lösung auf etwa 30°, so erfolgt eine reichliche Salzausscheidung (Unterschied von Cer). Die Reinheit des Oxyds erkennt man an der völlig weißen Farbe, durch Didymbeimengungen erscheint es fleischfarben.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Lanthansalze geben kein Absorptionsspektrum.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

Versetzt man eine verdünnte essigsaure Lösung von Lanthansalzen in der Kälte mit Ammoniak, so erhält man ein schleimiges, schlecht filtrierbares Hydroxyd. Bestreut man den ausgewaschenen Niederschlag mit etwas festem Jod, so entsteht eine die ganze Masse allmählich durchziehende Blaufärbung, äußerlich der Jodstärke ähnelnd (spezifische Reaktion des Lanthans).

Cer.

Das Cer ist in den Cerosalzen dreiwertig, in den Cerisalzen vierwertig. Die ersteren sind weiß, die letzteren orangerot. In neutralen oder sauren Lösungen ist das Ceroion beständiger, in alkalischen das Ceriion. Zur Prüfung auf Reinheit des Cers ist charakteristisch, daß ein durch langes Glühen aus Ceroxalat oder Cernitrat erhaltener Cerdioxyd grauweiß bis gelblichweiß, aber nicht rötlichweiß sein muß.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Oxydationsperlen des Phosphatsalzes wie des Borax sind in der Hitze rotgelb, in der Kälte blaßgelb gefärbt. Die Reduktionsperle ist farblos.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Cerosalze gehen beim Kochen der Lösung mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd in Cerisalze über, was sich durch Gelbfärbung der Flüssigkeit zu erkennen gibt. (Unterschied von Lanthan und Didym.)

2. Fügt man zu einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Cersalzes Ammonacetatlösung und Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt das Ganze auf etwa 50°, so scheidet sich ein brauner Niederschlag von Cerperoxydacetat ab. Durch Ammoniakzusatz kann die Abscheidung vollständiger gemacht werden. (Sehr empfindlich und charakteristisch.)[1]

3. Mit Kaliumsulfat geben Cerosalze ein schwer lösliches Doppelsalz von der Zusammensetzung $K_3Ce(SO_4)_3$.

4. Mit stark ammoniakalischen Silbersalzlösungen geben Cerosalze beim schwachen Erwärmen aus konzentrierten Lösungen einen tiefschwarzen Niederschlag, in sehr verdünnten Lösungen entsteht nur eine braunschwarze Färbung. Die Reaktion beruht auf einer Adsorptionsverbindung von Silberoxydul und Cerihydroxyd.[2]

Zirkonium.

Das Zirkonium bildet nur Verbindungen vom vierwertigen Typus.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Zirkonoxyd ZrO_2 ist unschmelzbar in der Knallgasflamme (Unterschied von den übrigen Erden) und leuchtet daher sehr stark.

---

[1] *Hartley*, Journ. Chem. Soc. Bd. **41**. S. 202 (1882).

[2] *Biltz* und *Zimmermann*, Berl. Ber. Bd. **40**. S. 4980 (1907).

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Bei tropfenweisem Zusatz von Oxalsäure- oder Ammonoxalatlösung entsteht an der Einfallstelle eine weiße Fällung, die beim Umrühren wieder verschwindet. Die Löslichkeit des Oxalats in überschüssiger Oxalsäure unterscheidet das Zirkonium von sämtlichen anderen seltenen Erden, da sowohl die Oxalate der Cerit- und Yttererden wie auch das des Thoriums in überschüssiger Oxalsäure nahezu unlöslich sind.

2. Fluorwasserstoffsäure erzeugt keine Fällung. Die Löslichkeit des Zirkonfluorids in überschüssiger Flußsäure und Alkalifluoriden ist in gleichem Maße außerordentlich charakteristisch und dient zur Unterscheidung von Ceriterden, Yttererden und Thorium, deren Fluoride im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich sind.

3. Kurkumapapier, mit der salzsauren Lösung eines Zirkonsalzes befeuchtet und im Wasserbade getrocknet, färbt sich orangerot.

4. Zur eindeutigen Identifizierung des Zirkons verfährt man nach *Ruer*[1]) folgendermaßen: Das mittels Ammoniak gefällte Hydroxyd wird möglichst vom Filter abgetrennt und in Salzsäure gelöst. Sehr geringe Mengen Hydroxyd löst man mit verdünnter Salzsäure direkt auf dem Filter. Die Lösung muß jedoch dann nochmals filtriert werden, da Zirkonchlorid und heiße Salzsäure Filtrierpapier lösen. Die salzsaure Lösung wird im Wasserbade fast zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Nach dem Erkalten wird tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzugesetzt, wodurch bei Anwesenheit von Zirkon ein reichlicher Niederschlag von Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2 . 8 H_2O$ entsteht. Man bringt das Salz durch Erwärmen wieder in Lösung und läßt erkalten. Nach einiger Zeit kristallisieren die feinen, seidenglänzenden Nadeln des Oxychlorids aus. Bei etwaigen Zweifeln sind Parallelversuche mit einem Zirkonsalz anzustellen.

Thorium.

Das Thorium ist in seinen Verbindungen vierwertig. Die Reaktionen des Thoriumions zeigen große Ähnlichkeiten mit denen des Zirkoniums und Yttriums. Es werden nachstehend nur die für Thorium allein charakteristischen Nachweise angeführt, über die gemeinsamen Reaktionen vergleiche die nachstehende Übersichtstabelle.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Keine.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Hat man die gesamte Gruppe der seltenen Erden aus saurer Lösung mit Oxalsäure, wobei Zirkonium als Zirkoniumoxalsäure in Lösung geht, gefällt, so kann man durch Extrahieren des Niederschlags mit gesättigter Ammonoxalatlösung das Thoriumoxalat herauslösen. Es geht

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie. Bd. **46**. S. 456 (1905).

Vergleichende Übersicht der wichtigsten Reaktionen der Cerit- und Yttererden, sowie des Zirkoniums und Thoriums.[1])

Reagenzien	Cer 3wertig	Cer 4wertig	Ceriterden außer Cer	Skandium	Yttererden außer Skandium	Zirkonium	Thorium
Ammoniak	fällt Hydroxyd, welches sich unter Gelbfärbung an der Luft zu 4wertigem Cer oxydiert	fällt gelbes Hydroxyd	fällt Hydroxyd	fällt Hydroxyd	fällt Hydroxyd	fällt Hydroxyd	fällt Hydroxyd
Natriumacetat	fällt nicht	fällt basisches Acetat	fällt nicht	fällt basisches Acetat	fällt nicht	fällt Hydroxyd	fällt basisches Acetat
Natriumthiosulfat	fällt nicht	fällt Hydroxyd	fällt nicht	fällt basisches Thiosulfat	fällt nicht	fällt Hydroxyd	fällt basisches Thiosulfat
Fluorwasserstoffsäure	fällt Fluorid, unlöslich in Alkalifluorid	—	fällt Fluorid, unlöslich in Alkalifluorid	fällt Fluorid, löslich in Alkalifluorid, schwer löslich in Säuren	fällt Fluorid, unlöslich in Alkalifluorid	fällt Fluorid, leicht löslich in Alkalifluorid	fällt Fluorid, unlöslich in Alkalifluorid, schwer löslich in Säuren
Jodsäure	fällt Jodat, leicht löslich in Salpetersäure	fällt Jodat, schwer löslich in Salpetersäure	fällt Jodat, leicht löslich in Salpetersäure	fällt Jodat, löslich in Salpetersäure	fällt Jodat, leicht löslich in Salpetersäure	fällt Jodat, bei Überschuß von Jodsäure schwer löslich i. Salpetersäure	
Oxalsäure	fällt Oxalat, in Säuren und in Ammonoxalat schwer löslich	wird reduziert zu 3wertigem Cer	wie 3wertiges Cer	fällt Oxalat, in Säuren schwer löslich, in Ammonoxalat leicht löslich	wie 3wertiges Cer	fällt Oxalat, unlöslich in Wasser, löslich in Oxalsäure, Ammonoxalat und Mineralsäuren	fällt Oxalat, in Säuren sehr schwer löslich, in Ammonoxalat leicht löslich
Wasserstoffsuperoxyd	mit Ammoniak Fällung von braunem Peroxydhydrat	wird zu 3wertigem Cer reduziert und gibt dann mit Ammoniak gleiche Reaktion	in neutraler und saurer Lösung keine Fällung	in neutraler und saurer Lösung keine Fällung	in neutraler und saurer Lösung keine Fällung	aus Sulfat- und Nitratlösung Fällung erst auf Zusatz von Ammoniak	Fällung des Peroxydhydrats in neutraler und schwach saurer Lösung

[1]) Mit teilweiser Benutzung der Tabellen in *Meyer* und *Hauser*, „Analysen der seltenen Erden und der Erdsäuren". Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1912. Das Werk ist zum Spezialstudium auf diesem Gebiete warm zu empfehlen.

hierbei ein Teil der Yttererden mit in Lösung. Säuert man alsdann mit Salzsäure an, so fällt Thoriumoxalat, wenn es nicht in zu kleinen Mengen vorhanden war, aus.

2. Versetzt man eine neutrale oder schwachsaure Thoriumlösung mit 10% Wasserstoffsuperoxyd bei etwa 60°, so scheidet sich ein durchsichtiger, gelatinöser Niederschlag von Thoriumhydrogenoxydat, löslich in Mineralsäuren, ab (sehr charakteristisch).

3. Aus neutraler Lösung wird alles Thorium durch eine Lösung von stickstoffwasserstoffsaurem Kalium (Kaliumnitrid) in der Siedehitze gefällt.

Titan.

Von den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Titans interessiert uns hier nur die vierwertige, deren Salze sich vom Titanoxyd TiO_2 ableiten. Dieses wichtigste Oxyd hat amphoteren Charakter und neigt zur Bildung kolloidaler Lösungen.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme farblos, in der Reduktionsflamme in der Wärme gelb, in der Kälte violett. Zusatz von Eisensalzen erzeugt eine blutrote Färbung.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Versetzt man eine schwefelsaure oder salzsaure Lösung von Titansäure mit Wasserstoffsuperoxyd, so färbt sie sich orangerot, bei Anwesenheit geringer Titanmengen hellgelb. Fluorwasserstoff verhindert die Reaktion, Vanadinsäure gibt mit Wasserstoffsuperoxyd eine ähnliche Färbung.

2. Durch Reduktionsmittel (Zink mit Salzsäure oder Schwefelsäure) werden titansaure Lösungen intensiv violett gefärbt.

3. Ein außerordentlich charakteristischer und empfindlicher Titannachweis wird durch das Natriumsalz der Chromotropsäure (1, 8 Dioxynaphthalin — 2, 4 Disulfosäure) bewirkt. Salzsaure und schwefelsaure Titansäurelösungen geben mit diesem Reagens, bei Abwesenheit freier Salpetersäure, eine intensiv blutrote Färbung. (Wichtigste Erkennungsreaktion.)

Tantal.

Das Tantal bildet gleich dem anschließend besprochenen Niob ein Oxyd von der Formel R_2O_5 mit ausgesprochen saurem Charakter. Die Verbindungen des Tantals zeigen mit denen des Niobs so große Ähnlichkeiten, daß die Trennung und Unterscheidung der beiden Elemente ziemliche Schwierigkeiten bietet. Aus diesem Grunde soll hier in erster Linie auf die wichtigsten Reaktionsunterschiede eingegangen werden.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Phosphorsalzperle ist sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme farblos. Ferrosalze bewirken keine blutrote Färbung. (Unterschied von Titan und Niob.)

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Konzentrierte Schwefelsäure löst frisch gefällte Tantalsäure beim Erwärmen auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt bereits in der Kälte die Tantalsäure wieder aus. (Unterschied von Niobsäure.)

2. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Tantalsäure in Flußsäure mit Kaliumfluorid, so scheiden sich nach einiger Zeit rhombische Nadeln von Kaliumtantalfluorid $2 KF . TaF_5$ ab, beim Erhitzen der Lösung fällt ein basisches Salz von der Zusammensetzung $2 K_2 TaF_7 . Ta_2 O_5$. Das entsprechende Fluorid des Niobs ist erheblich leichter löslich, infolgedessen kann durch diese Reaktion Tantal vom Niob getrennt werden.

3. Galläpfeltinktur (Tinctura Gallarum D. A. B. 5 Merck) erzeugt in saurer Lösung eine hellbraune Fällung.

Niob.

Von den drei bekannten Oxyden des Niobs ist das saure Niobpentoxyd $Nb_2 O_5$ oder die Niobsäure das wichtigste. Die Niobsäure zeigt ziemlich komplizierte Löslichkeitsverhältnisse, in geglühtem Zustande ist sie, wie die Tantalsäure, in Mineralsäuren unlöslich. Die Aufschließung der geglühten Niobsäuren erfolgt am besten mit Kaliumpyrosulfat, die Schmelze löst sich in kaltem Wasser glatt, beim Erhitzen der Lösung scheidet sich jedoch die Niobsäure wiederum aus. Über Lösungsmittel frisch gefällter Tantal- und Niobsäure vgl. S. 292.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Phosphorsalzperle wird durch Niobverbindungen in der Reduktionsflamme blau bis violett gefärbt, bei Anwesenheit von Eisensalzen erscheint sie blutrot (Unterschied von Tantal). In der Oxydationsflamme bleibt die Perle farblos.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Heiße konzentrierte Schwefelsäure löst Niobpentoxyd. Die Lösung bleibt beim vorsichtigen Verdünnen mit kaltem Wasser klar (Unterschied von Tantal). Erst beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich der größte Teil der Niobsäure wiederum ab.

2. Eine Lösung von Niobsäure und Kaliumfluorid in Fluorwasserstoffsäure bleibt nach dem Verdünnen mit Wasser auch beim Kochen klar (Unterschied von Tantal).

3. Galläpfeltinktur erzeugt in saurer Lösung eine orangerote Fällung.

4. Ein Gemisch von Ammoniak und Ammonsulfid zu gleichen Teilen fällt aus schwefelsaurer Lösung das Niob als grünen Niederschlag. Ammoniak allein fällt einen weißen Niederschlag.

Vergleichende Übersicht der wichtigsten Reaktionen der Titan-, Tantal- und Niobsäure.[1])

Reagenzien	Titansäure	Tantalsäure	Niobsäure
1. Geglühte Oxyde.			
Alkali- und Karbonatschmelze	Metatitanate; in Wasser unlöslich	Meta- oder Hexatantalate, Natriumhexatantalat in Natriumkarbonat schwer löslich	Meta- oder Hexaniobate; in Wasser löslich
Bisulfatschmelze	Aufschluß. Wasser fällt nach längerem Kochen vollständig, in der Kälte teilweise	Aufschluß. Wasser fällt beim Kochen vollständig	Aufschluß. Wasser fällt beim Kochen vollständig
Säuren	lösen nicht	lösen nicht	lösen nicht
Flußsäure + Schwefelsäure	löst	löst	löst
2. Frisch gefällte Hydroxyde.			
Ammoniak	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Kalilauge und Natronlauge	unlöslich	teilweise löslich	teilweise löslich
Konzentrierte Schwefelsäure	leicht löslich	in heißer Säure bis auf geringe Spuren löslich, beim Verdünnen mit Wasser ausfällbar	in heißer Säure bis auf geringe Spuren löslich, beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine klare Lösung, die erst durch Kochen ausfällbar ist
Schwefelsäure + Wasserstoffperoxyd	löst unter Gelbfärbung	löst farblos	löst farblos
Chlorwasserstoffsäure	löst unvollständig	löst unvollständig	löst unvollständig
Fluorwasserstoffsäure	löst leicht	löst leicht	löst leicht

[1]) Mit teilweiser Benutzung der Tabellen von *Meyer* und *Hauser*, „Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren“.

Schwefelammongruppe.

Wolfram.

Die beständigste und demnach wichtigere Wertigkeitsstufe des Wolframs ist das Wolframtrioxyd oder die Wolframsäure von der Zusammensetzung WoO_3. Die Verbindungen, welche sich vom Wolframdioxyd WoO_2 ableiten, spielen in analytischer Beziehung nur eine untergeordnete Rolle. Das Dioxyd ist ein braunes, das Trioxyd ein kanariengelbes Pulver, letzteres verändert seine Farbe beim starken Glühen im Gebläse in Grün. Das Wolframtrioxyd kann man unmittelbar durch Glühen von fein zerriebenem, metallischem Wolframpulver an der Luft (besser in der Sauerstoffatmosphäre bei 600°) erhalten. Es ist ein Säureanhydrid und demzufolge in Alkalilaugen und in konzentriertem Ammoniak löslich. Am vorteilhaftesten erfolgt sein Aufschluß durch Schmelzen mit Natriumkarbonat; beim Lösen der Schmelze in Wasser geht es als Natriumwolframat Na_2WoO_4 völlig in Lösung.

Die Wolframsäuren von der Zusammensetzung H_4WoO_5 und H_2WoO_4 zeigen amphotere Eigenschaften. Jedoch ist die Säurenatur bei ihnen stärker ausgeprägt als der Basencharakter. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie nahezu quantitativ gefällt. Außer den Salzen dieser beiden Säuren existieren noch die sogenannten Metawolframate, die durch einen Mindergehalt an Wasser charakterisiert sind. Sie entstehen beim Kochen der Lösungen der Wolframate mit Wolframtrioxyd und zeigen gegen Säuren eine größere Beständigkeit als jene. Aus ihren Lösungen scheidet sich erst nach längerem Kochen mit Salzsäure Wolframsäure ab.

Die Wolframsäuren neigen in hohem Maße zur Bildung von komplexen Säuren, bemerkenswert in dieser Richtung sind die Silikowolframsäuren und die auch für den Biochemiker wichtigen Phosphorwolframsäuren. Die quantitative Bestimmung des Wolframs ist demzufolge bei Anwesenheit von Kieselsäure oder Phosphorsäure mit Schwierigkeiten verbunden. Eine weitere Erschwerung der Wolframbestimmungen beruht auf der Neigung der Wolframsäure, kolloidale Lösungen zu bilden. Zum Auswaschen von Wolframniederschlägen muß man daher stets angesäuertes Wasser verwenden.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Metallisches Wolframpulver wird bereits beim Erhitzen auf einem Platinblech in der Bunsenflamme gelb (Bildung von WoO_3).

Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme farblos, in der Reduktionsflamme blau. Bei Anwesenheit von Eisensalzen wird sie braunrot.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff gibt in saurer Lösung keine Fällung.

2. Schwefelammon erzeugt keine Fällung, säuert man aber nach Zusatz von Schwefelammon die Wolframatlösung an, so fällt hellbraunes Wolframtrisulfit WoS_3.

3. Salzsäure (sowie auch andere Mineralsäuren) fällen beim Kochen aus den Lösungen der Wolframate sofort gelbes Wolframtrioxyd. aus Metawolframatlösungen erfolgt die Fällung erst nach längerem Kochen.

4. Zinnchlorür gibt mit Wolframatlösungen eine gelbliche Fällung. die beim Erwärmen unter Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure blau wird. Die gleiche Erscheinung wird auch durch andere Reduktionsmittel, wie Zink oder Zinn plus Säure, bewirkt.

5. Merkuronitrat fällt aus neutralen Wolframatlösungen weißes Merkurowolframat.

6. Der empfindlichste Nachweis von Wolfram wird durch Jodkalium und Merkuronitrat bewirkt.

Versetzt man nach *Kafka* [1]) eine neutrale, auf Wolfram zu prüfende Lösung mit einem Tropfen einer gesättigten Merkuronitratlösung, hierauf mit 1—1½ *cm*³ konzentrierter Salzsäure und einem Überschuß von Jodkalium und schüttelt sofort bis zur Lösung des gebildeten grünen Merkurojodids um, so zeigt sich bei Anwesenheit von Spuren einer Wolframverbindung eine blaue Färbung der Flüssigkeit. Konzentrierte Wolframatlösungen geben einen im Überschuß von konzentrierter Salzsäure löslichen, blauen Niederschlag. Durch diese Reaktion können noch 0·2 *mg* Natriumwolframat deutlich nachgewiesen werden. Bei längerem Stehen erfolgt Ausscheidung von Jod, wodurch das blaue Oxyd wiederum oxydiert wird und sich die Flüssigkeit gelb färbt.

Eine gleichzeitige Anwesenheit von Molybdän kann man durch nachträgliches Hinzufügen einiger Tropfen konzentrierter Kaliumrhodanidlösung nachweisen. Im gegebenen Fall tritt selbst in den verdünntesten Lösungen eine mit Äther ausschüttelbare, orange Färbung auf, in konzentrierter Lösung ist die Farbe kirschrot.

Vanadin.

Das Vanadin zeigt in seinen Verbindungsverhältnissen große Ähnlichkeiten mit denen des Phosphors und Arsens. Wie der Stickstoff bildet es fünf Oxyde, von denen die drei ersten Basenanhydride, die beiden letzteren typische Säureanhydride sind:

$$V_2O,\ V_2O_2,\ V_2O_3,\ V_2O_4,\ V_2O_5.$$

Das wichtigste ist das Vanadinpentoxyd V_2O_5, da man diese Wertigkeitsstufe in der Regel bei der Aufschließung vanadinhaltiger Stoffe erhält. Das Vanadinpentoxyd hat je nach der Herstellungsweise eine braune bis rote Farbe. In Wasser ist es sehr wenig löslich, leicht dagegen in Basen wie auch in Säuren. Das Vanadintetroxyd V_2O_4 ist ein blaues Pulver, das sich in konzentrierten Mineralsäuren unter Bildung von intensiv blaugefärbten Divanadylsalzen löst. Diese Divanadylverbindungen entstehen

---

[1]) Zeitschr. f. analytische Chemie. Bd. 51. S. 482 (1912).

glatt durch Reduktion der höheren Wertigkeitsstufe und dienen wegen ihrer schönen blauen Farbe zum charakteristischen Nachweis des Vanadins.

Ähnlich der Phosphorsäure kennt man auch von der Vanadinsäure Ortho-, Meta-, Pyro- und Poly-Verbindungen. Am beständigsten sind die Metavanadate. In neutraler Lösung bleibt das Metavanadation unverändert erhalten, bei Alkalizusatz geht es in das farblose Pyro- (V_2O_7) und durch Säure in das orangefärbige Poly-ion (V_6O_{17}) über.

a) Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Phosphorsalzperle sieht in der Oxydationsflamme bräunlichgelb, in der Reduktionsflamme grasgrün aus.

Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme bei schwacher Sättigung farblos, bei starker Sättigung gelb, in der Reduktionsflamme grasgrün.

b) Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff fällt in saurer Lösung kein Sulfid, sondern reduziert zu gefärbten Divanadylsalzen.

2. Schwefelammon bildet mit Vanadinverbindung kirschrotes Sulfovanadat, beim Ansäuern fällt braunes Vanadinsulfid V_2S_5.

3. Ammoniumchlorid (in konzentrierter Lösung oder direkt als Pulver) fällt langsam weißes, kristallinisches Ammoniummetavanadat.

4. Reduktionsmittel (Zink, schweflige Säure) färben saure Vanadatlösungen blau, dann grün und schließlich violett.

5. Wasserstoffsuperoxyd ruft in neutraler oder schwach saurer Vanadatlösung eine charakteristisch rotbraune Farbe hervor, die bei weiterem Zusatz des Reagens wieder verschwindet.

B. Gang der qualitativen Analyse.

1. Veraschung, Lösung und Aufschließung.

Dem Nachweis anorganischer Stoffe bei Gegenwart von organischen Bestandteilen hat eine Veraschung der letzteren vorauszugehen. Diese kann entweder auf trockenem[1] oder auf feuchtem[2] Wege ausgeführt werden. In den Fällen, in welchen die Natur des zu ermittelnden, seltenen Elements nicht von vornherein bekannt ist, wird man der letzteren Methode den Vorzug geben müssen, da Elemente wie Selen und Tellur bei der trockenen Veraschung restlos verbrennen. Handelt es sich dagegen um Nachweis eines bekannten, nicht flüchtigen Elements, so ist die Veraschung auf trockenem Wege meist vorzuziehen.

Die trockene Veraschung hat den Vorzug, daß man mit der erhaltenen Asche direkt Vorprüfungen auf trockenem Wege ausführen kann. Man prüft ihr Verhalten in der Bunsenflamme, in der Phosphorsalzperle, im Spektroskop und auf der Kohle mit und ohne Sodazusatz. Der auf der

[1] Bd. 1, S. 377; Bd. 5, S. 1049.

[2] Bd. 1, S. 386; Bd. 6, S. 376.

Kohle vor dem Lötrohr verbleibende Rückstand wird in der im vorhergehenden Abschnitt bei der Einzelbesprechung der Elemente angegebenen Weise einer weiteren Untersuchung unterzogen. Erst dann beginnt man mit der Lösung und Aufschließung der Asche. Zu diesem Zwecke prüft man zunächst eine kleine Menge der feinzerriebenen Analysensubstanz auf ihre Lösbarkeit in heißer, konzentrierter Schwefelsäure. Findet eine teilweise oder völlige Lösung statt, so verdünnt man nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser und beobachtet, ob bereits in der Kälte oder beim Kochen Fällung eintritt. (Tantal und Niob.) Zugleich prüft man das Verhalten kleiner Substanzmengen in anderen Mineralsäuren: in Salzsäure, in Salpetersäure (Gelbfärbung in beiden Säuren durch Wolfram), in Fluorwasserstoffsäure (Lösung der Erdsäuren, die seltenen Erden bleiben als unlösliche Fluoride zurück).

Die verdünnte schwefelsaure, klare Lösung wird auf ihr Verhalten den Gruppenreagenzien gegenüber geprüft.

Der in Säuren unlösliche oder durch Verdünnen der schwefelsauren Lösung wiederum gefällte Rückstand wird im Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Sodamenge (Natr. carb. sicc. puriss. *Merck* oder *Kahlbaum*) geschmolzen und etwa 20 Minuten lang durch ein volles Gebläse im Schmelzfluß gehalten. Nach völligem Erkalten löst man die Schmelze im Wasser, filtriert gegebenen Falls von dem unlöslichen Rückstand ab und prüft die Lösung mittels der Gruppenreagenzien.

Der auch durch wiederholtes Schmelzen mit Soda unlösliche Rückstand wird mit der fünf- bis sechsfachen Menge wasserfreien Natriumbisulfats gemischt und im Platintiegel langsam bei aufgelegtem Deckel erhitzt. Die Temperatur steigert man allmählich bis zur Rotglut und erhält die Schmelze etwa 20 Minuten lang im Fluß. Es empfiehlt sich, zum Ersatz der ständig entweichenden Schwefelsäure den Tiegel nebst Inhalt von Zeit zu Zeit erkalten zu lassen, und darnach einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzuzugeben. Die erkaltete Schmelze wird im Wasser aufgenommen, etwa vorhandene Niob- und Tantalsäure scheiden sich hierbei ab. Zur Lösung derselben bedient man sich eines Gemisches von 10% Schwefelsäure und 3% Wasserstoffsuperoxyd[1]) oder einer Auflösung von Mannit in Kalilauge.[2])

Bei der feuchten Veraschung hat man nach vorschriftsmäßiger Ausführung[3]) eine Aschenlösung in konzentrierter Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, kocht bis zur völligen Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure und behandelt Lösung und Rückstand nun in gleicher, oben angegebener Weise.

2. Vorprüfung.

a) Beim Erhitzen im Glühröhrchen.

Es färben sich:

Niobsäure und Tantalsäure gelb,

---

[1]) *Weiß* und *Landecker*, Zeitschr. f. anorg. Chemie. Bd. **64** S. 65 (1909).

[2]) *Hauser*, Zeitschr. f. anorg. Chemie. Bd. **60**. S. 231 (1909).

[3]) Bd. **1**. S. 386; Bd. **6**. S. 376.

Titansäure gelblichweiß bis bräunlich.

Selen und Selenverbindungen geben ein schwarzrotes Sublimat. Im schiefliegenden Rohr erhitzt macht sich ein Geruch nach faulem Rettig bemerkbar.

Tellur verbrennt im offenen Rohr unter Bildung von dickem, weißem Nebel.

b) Bei der Prüfung auf Kohle vor dem Lötrohr.

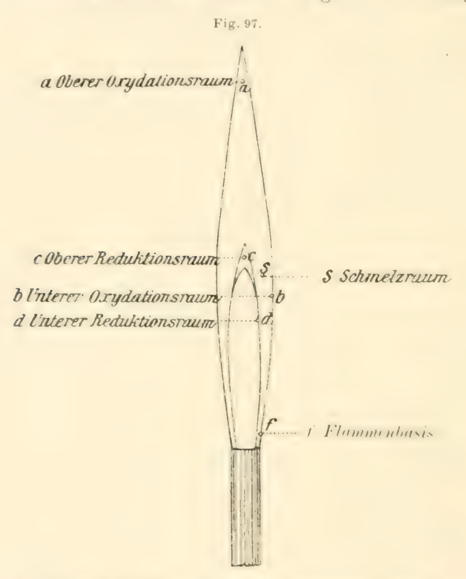
Es geben:

Geschmolzene Metallkörner:

Gold gelbes, duktiles Korn ohne Beschlag.

Thallium weißes, duktiles Korn mit gelbem Beschlag.

Fig. 97.



Indium weißes, duktiles Korn mit weißem Beschlag.

Unschmelzbare Metallmassen:

Wolfram und Molybdän sowie die Gruppe der Platinmetalle.

Weiße Schmelzmassen:

Titansäure und Niobsäure, durch Kobaltnitratlösung grünlich gefärbt.

Tantalsäure, durch Kobaltnitratlösung fleischrot gefärbt.

Weißen Beschlag ohne Korn:

Tellur.

Heparreaktion auf Silber:

Selen und Tellur.

Beim Behandeln mit Salzsäure:

Charakteristischen Geruch nach Selen resp. Tellurwasserstoff.

c) Bei der Prüfung der Flammenfärbung.

Die nichtleuchtende Bunsenflamme wird gefärbt:

violett	durch Rubidium- und Caesiumsalze, durch das Kobaltglas betrachtet rosa
karminrot	durch Lithiumsalze
intensiv grün	durch Thalliumsalze
blaugrün	durch verbrennendes freies Tellur
kornblumenblau	durch verbrennendes freies Selen
blauviolett	durch Indiumsalze
zeisiggrün	durch Molybdänverbindungen.

d) Bei der Prüfung in der Phosphorsalzperle.

Die Phosphorsalzperle wird gefärbt durch

Element	Reduktionsperle in der Kälte	Oxydationsperle	
		in der Hitze	in der Kälte
Molybdän	grasgrün bis bläulichgrün	farblos	farblos
Wolfram	blau, bei Gegenwart von Eisen bräunlichrot	farblos	farblos
Uran	grün	gelb	gelbgrün
Niob	blau oder violett, bei Gegenwart von Eisen blutrot	farblos	farblos
Vanadin	grün	braunrot	gelb bis braungelb
Titan	violett, bei Gegenwart von Eisen braunrot	farblos	farblos
Cer	farblos	rotgelb	blaßgelb
Didym	amethystrot mit violettem Schimmer, bei Gegenwart von Eisen blutrot	farblos	farblos

3. Verhalten zu den Gruppenreagenzien.

1. Gruppe.

(Salzsäurefällung.)

Neutrale oder saure Lösungen versetzt man mit einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Es können hier fallen:

Thallium als weißes, käsiges Thallochlorid ($TaCl$), Wolfram als weiße Wolframsäure, beim Kochen gelb werdend, Tantal und Molybdän als weiße Säuren. Während der größte Teil der Wolframsäure ungelöst zurückbleibt, sind die Niederschläge von Tantal und Molybdän im Überschuß der Säure löslich.

Trennung der ersten Gruppe.

Der auf dem Filter gut mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgezogen. Wolfram bleibt zurück. Thallium und eventuell vorhandenes Blei gehen in Lösung. Das Wolfram identifiziert man durch die auf S. 290 angegebenen Reaktionen. Das Filtrat engt man unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein. Hierbei wird das Blei als Bleisulfat gefällt, Thallium gibt beim tropfenweisen Zusatz von Jodkalium (vgl. S. 270) einen gelben Niederschlag.

2. Gruppe.

(Schwefelwasserstoffällung in saurer Lösung.)

Das saure Filtrat des Niederschlags der ersten Gruppe oder die Flüssigkeit, in der Salzsäure keinen Niederschlag hervorgerufen hat, sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas.

Es können fallen:

Palladium als schwarzes Sulfür (PdS)
Rhodium als braunes Sulfid
Ruthenium als brauner Niederschlag von unbestimmter Zusammensetzung. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst lasurblau
Osmium als braunes Osmiumdisulfid
} in Schwefelammon unlöslich

Gold als schwarzbraunes Sulfür (Au_2S) oder Sulfid (Au_2S_3)
Platin als schwarzbraunes Sulfid (PtS_2)
Molybdän als braunes Sulfid (MoS_3). Die Flüssigkeit färbt sich zuerst mit wenig H_2S blau
Selen als hellgelbes Gemisch von Selen und Schwefel, beim Erwärmen rotgelb werdend
Tellur als braunes Sulfid etwa TeS_2
Iridium als braunes Trisulfid Ir_2S_3
} in Schwefelammon löslich

Blaufärbungen können außerdem auch bei Gegenwart von Wolfram und Vanadin auftreten.

Trennung der zweiten Gruppe.

Die Trennung der Platinmetalle gehört mit zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Eine Wiedergabe der Methoden an dieser Stelle würde den Rahmen biochemischer Arbeitsmethoden überschreiten. Es möge hier der Hinweis genügen, daß ein einwandfreies Trennungsverfahren der Platinmetalle von *M. Mylius* und *R. Dietz* in den Berliner Berichten[1]) angegeben ist.

Ähnlich verhält es sich mit den übrigen seltenen Elementen der zweiten Gruppe Gold, Molybdän, Selen und Tellur. Auch ihre Trennung bietet Schwierigkeiten. Für den Biochemiker wird jedoch nur in den seltensten Fällen der Nachweis dieser Elemente nebeneinander in Frage

[1]) Bd. 31, S. 3187 (1898).

kommen. Es wird sich meistens für ihn nur um die Ermittlung des einen oder des anderen Elementes handeln, die er dann unmittelbar mit den im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Identitätsreaktionen bewirken kann. Für besondere Fälle wird auf die von *A. A. Noyes* und *W. C. Bray*[1]) ausgearbeiteten Trennungsmethoden hingewiesen.

3. Gruppe.
(Ammoniakfällung.)

Aus dem Filtrat der zweiten Gruppe oder aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung verjagt man durch Kochen völlig den Schwefelwasserstoff (Prüfung mit Bleiacetatpapier), oxydiert mit einigen Tropfen Perhydrol, versetzt mit Chlorammonium und Ammoniak in nicht zu großem Überschuß und kocht.

Hier werden gefällt:

Uran als gelbes Ammoniumuranat		in Ammonkarbonat löslich
Beryllium als weißes Hydroxyd	in Kalilauge löslich	
Indium als weißes Hydroxyd		
Zirkonium als weißes Hydroxyd	in Kalilauge unlöslich	
Thorium als weißes Hydroxyd		

Sämtliche Elemente der Cerit- und Yttererden teilweise als Hydroxyde, teilweise als basische Salze.

Titan als weißes Säureanhydrid.

Tantal als weißes Säureanhydrid oder saures Ammonsalz.

Niob als weißes Säureanhydrid oder saures Ammonsalz.

Trennung der dritten Gruppe.

Der Nachweis der durch Ammoniak ausfällbaren seltenen Elemente nebeneinander kann in den meisten Fällen an Hand der Vergleichstabellen sowie der spezifischen Reaktionen der einzelnen Elemente (vgl. S. 281—287) geführt werden. Ausführliche Trennungsmethoden sind von *Noyes* und *Bray*[2]) ausgearbeitet worden, auf deren Originalveröffentlichungen hingewiesen wird. Eine Anzahl bewährter Verfahren zur Trennung der seltenen Erden und Erdsäuren ist in *Meyer* und *Hauser*, „Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren“ aufgeführt.

4. Gruppe.
(Schwefelammonfällung.)

Zu dem Filtrat der dritten Gruppe oder zu der Chlorammon und Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit gibt man farbloses oder schwach gelbes Schwefelammon und erwärmt.

Es fallen:

Thallium als schwarzes Sulfür Tl_2S.

---

[1]) Journal of the Amer. Chem. Soc. Vol. **29**. p. 138 (1907).

[2]) *A. A. Noyes*, A System of qualitative Analysis including nearly all the metallic Elements. Technology Quarterly. Vol. **16**. p. 93 (1903); Vol. **17**. p. 214 (1904). — *A. A. Noyes* und *W. C. Bray*, Journ. Am. Chem. Soc. Vol. **29**. p. 29 (1907).

Man filtriert ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure.

Es werden gefällt:

Wolfram als braunes Sulfid WoS_3.

Vanadin als braunes Pentasulfid und eventuell noch vorhandenes Molybdän als braunes Sulfid MoS_3.

Trennung der vierten Gruppe.

Die Trennung der seltenen Elemente der vierten Gruppe ist verhältnismäßig einfach. Thallium wird bereits in der ersten Gruppe durch Salzsäure völlig, Wolfram zum größeren Teil abgeschieden. Die Wolframfällung kann durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure (vgl. S. 300) quantitativ bewirkt werden. Molybdän wird aus saurer Lösung — am vorteilhaftesten aus schwefelsaurer Lösung — durch Schwefelwasserstoff quantitativ gefällt, wenn man die mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Flüssigkeit in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt (vgl. S. 298), das abgeschiedene Molybdänsulfid abfiltriert und diese Operation zweimal wiederholt. Man löst den gut ausgewaschenen Niederschlag in Schwefelammon oder in einer Kaliumbisulfatschmelze und weist das Molybdän durch die auf S. 274 angegebenen Reaktionen nach. Im Filtrat prüft man nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs auf Vanadin nach S. 289.

5. Gruppe.

(Ammoniumkarbonatfällung.)

Keine Fällung.

6. Gruppe.

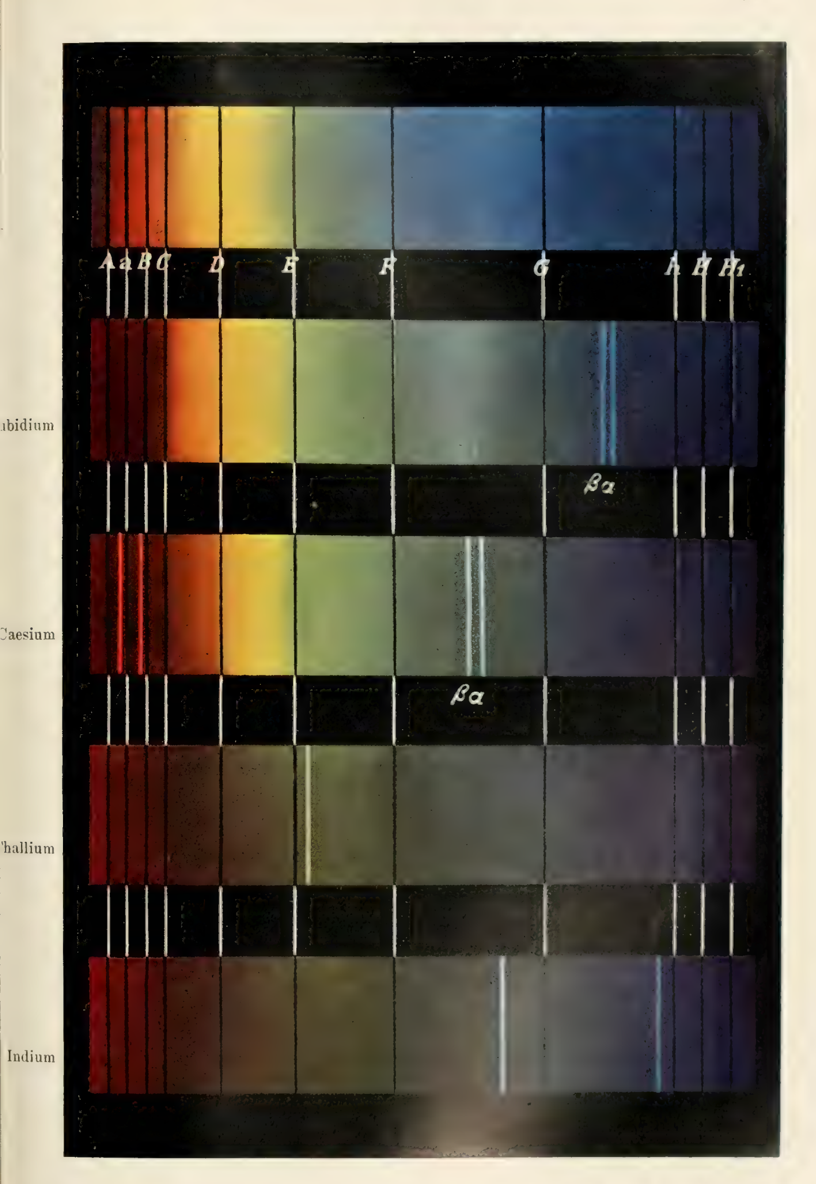
(Rest.)

Hier können sich finden: Lithium, Caesium, Rubidium.

Trennung der sechsten Gruppe.

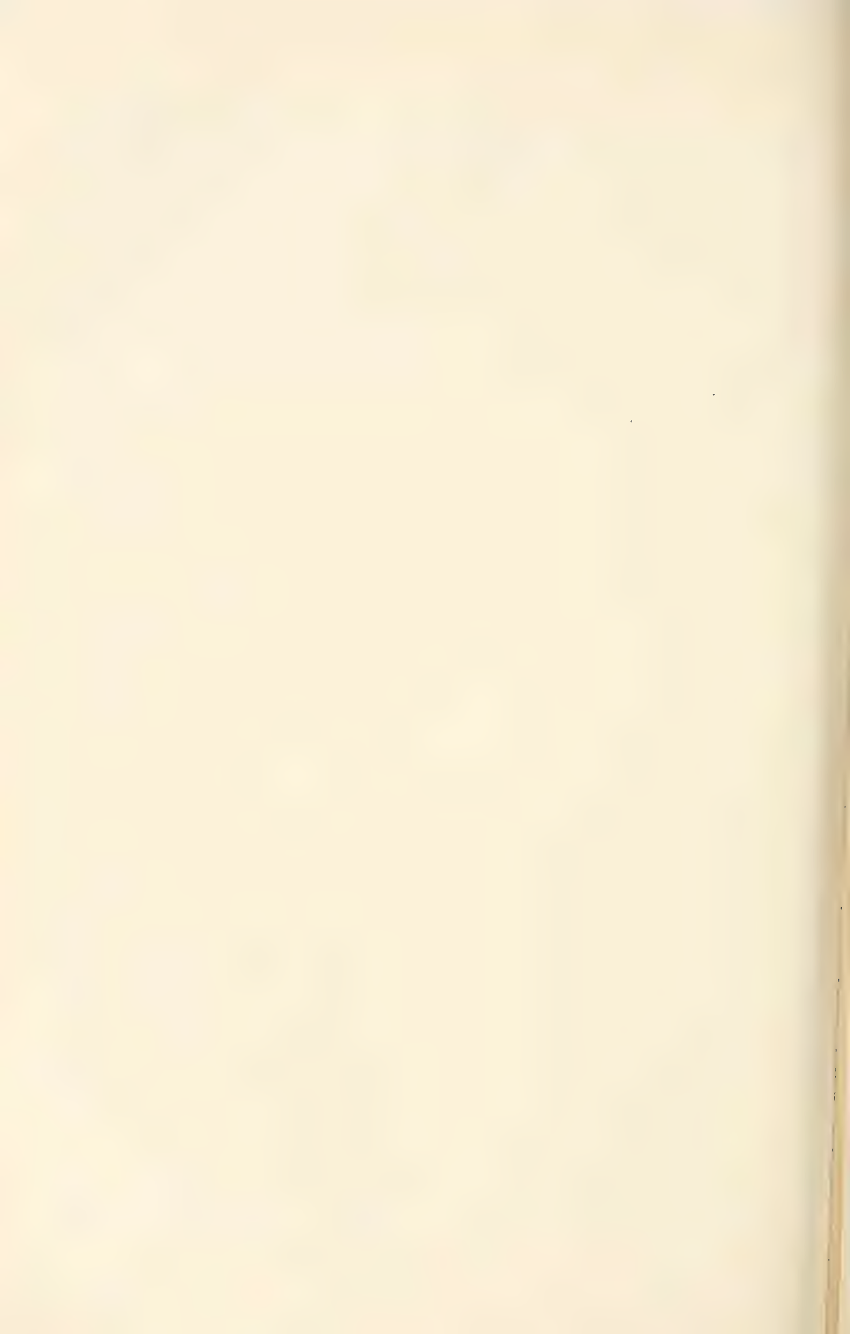
Die Trennung dieser drei seltenen Elemente kann durch den Umstand bewirkt werden, daß Lithiumchlorid in absolutem Alkohol oder besser in einem Gemisch von Alkohol und Äther löslich ist, die Chloride der anderen Kationen nicht. Da sich außer diesen drei Elementen in der sechsten Gruppe stets kleinere oder größere Natrium- und eventuell Kaliummengen befinden, führt man die Trennung am vorteilhaftesten folgendermaßen aus:

Man verdampft die Lösung der Chloride fast zur Trockne, verreibt mit 90%igem Alkohol und filtriert. Die alkoholische Lösung nimmt alles Lithium, Rubidium und Caesium auf, hält aber auch bei Anwesenheit größerer Natrium- oder Kaliummengen einen Teil der letzteren in Lösung. In diesem Falle wiederholt man den Vorgang und verdampft die nunmehr erhaltene alkoholische Lösung zur Trockne. Der Rückstand wird mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wiederum verdampft, schwach geglüht und nach dem Erkalten mit einem Gemisch von Alkohol und Äther mittels Glasstabes verrieben. Man filtriert rasch durch ein Filter, das man zweckmäßig



Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien

Druck von Gottlieb Gistel & Cie., Wien



vorher mit Ätheralkohol angefeuchtet hat, und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand färbt bei Anwesenheit von Lithium die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners karminrot. Zugleich prüft man das Verhalten des Rückstandes im Spektralapparat (Spektrum des Lithiums vgl. Bd. V/2. S. 1054).

Der nach der Behandlung mit Ätheralkohol verbleibende Rückstand wird spektroskopisch auf Caesium und Rubidium geprüft. Die sehr charakteristischen Spektren dieser Elemente sind aus der nebenstehenden Spektraltafel ersichtlich.

II. Quantitative Analyse.

Gravimetrische Bestimmung des Selens.

Selen wie auch Tellur werden durch Einleiten von Schwefeldioxydgas in schwach salzsaurer Lösung quantitativ gefällt. Es kann auf diese Weise eine Trennung dieser beiden Elemente von den Metallen der zweiten Gruppe bewirkt werden. Anwesenheit von Salpetersäure und Schwefelsäure verhindern die vollständige Fällung.

Jannasch und *Müller*[1]) haben gezeigt, daß sowohl selenige Säure wie auch Selensäure durch Hydrazinsulfat[2]) in schwach salzsaurer Lösung glatt zu Selen reduziert werden. Die Brauchbarkeit dieser Methode zur quantitativen Bestimmung ist durch *Beckmann* und *Hanslian*[3]) bestätigt worden.

Man erhitzt die selenit- oder seleniathaltige Lösung auf dem Wasserbade unter Hinzufügung von verdünnter Salzsäure und fällt mit Hydrazinsulfatlösung im geringen Überschuß. Das Ganze läßt man 20—30 Minuten — ohne jedoch zu kochen und unter möglichster Vermeidung des Eindampfens — auf dem Wasserbade bei etwa 60° stehen und filtriert durch einen Goochtiegel ab. Von der völligen Ausfällung kann man sich durch Zusatz von etwas Hydrazinsulfat zum Filtrat überzeugen. Nach Auswaschen des Niederschlags mit Wasser und absolutem Alkohol trocknet man bei 110° im Thermostaten bis zum konstanten Gewicht.

Gravimetrische Bestimmung des Tellurs.

Bei der gravimetrischen Bestimmung des Tellurs muß man darauf achten, daß die Lösung nicht zu viel freie Salzsäure enthält. Nach *Treadwell*[4]) wird eine Lösung von telluriger Säure in 200 cm^3 Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·175 durch Schwefeldioxyd in der Kälte nicht gefällt. Verdünnt man aber diese Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und leitet Schwefeldioxyd bei Siedehitze ein, so fällt das Tellur quantitativ aus.

---

[1]) Berl. Ber. Bd. 31. S. 2393 (1898).

[2]) *J. Meyer* empfiehlt Hydrazinhydrat, vgl. Zeitschr. analyt. Chemie. Bd. 53. S. 145 (1914).

[3]) Zeitschr. f. physikal. Chemie. Bd. 70. S. 1 (1909).

[4]) Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. 2. S. 207.

Durch Schwefeldioxyd wird nur die Tellurmenge, welche in Form von telluriger Säure vorhanden ist, gefällt. Das Tellur zeigt in diesem Falle ein dem Selen völlig analoges Verhalten. Durch Hydrazinsulfat läßt sich auch die Tellursäure zu Tellur reduzieren.[1] Das abgeschiedene schwarze Tellur wird auf einem Goochtiegel gesammelt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und hierauf einige Male mit absolutem Alkohol abgesaugt. Man trocknet bei 105° im Thermostaten und wiegt. Die geringe Oxydation des Tellurs beim Trocknen beeinträchtigt das Analysenresultat nicht.

Gravimetrische Bestimmung des Molybdäns.

Molybdänverbindungen werden aus saurer Lösung unter gewöhnlichen Bedingungen nicht quantitativ gefällt. Um dies zu erreichen, muß man erstens in schwefelsaurer Lösung arbeiten und zweitens die mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Molybdänlösung unter Druck erhitzen. Beim Einhalten dieser Bedingungen wird alles Molybdän als Molybdänsulfid abgeschieden.

Man verfährt folgendermaßen: In einer Druckflasche, die möglichst bis zum Rande mit der Analysenflüssigkeit gefüllt ist, sättigt man vorsichtig die mit Schwefelsäure versetzte Molybdänlösung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte. Die Flasche wird verschlossen und im Wasserbade bis zum völligen Absetzen des goldgelben Niederschlags erhitzt. Man filtriert durch einen Goochtiegel, leitet in das Filtrat wiederum Schwefelwasserstoff, erhitzt unter Druck und wiederholt diese Operationen, bis keine Abscheidung mehr erfolgt. Die auf dem Goochtiegel gesammelten Sulfidniederschläge wäscht man zunächst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und schließlich mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion im Filtrate aus. Tiegel mit Inhalt wird im Thermostaten bei 100° getrocknet, alsdann mit einem kleinen Uhrglase bedeckt und in einen nicht zu großen Nickeltiegel gestellt. Man erhitzt nun sorgfältig den letzteren über der Sparflamme eines Bunsenbrenners, wobei unter schwacher Glüherscheinung das Molybdäntrisulfid zu Molybdäntrioxyd verbrennt. Sobald der Geruch von Schwefeldioxyd verschwunden ist, entfernt man das Uhrglas und erhitzt bei offenem Tiegel in der Weise weiter, daß der Boden des Nickeltiegels in schwaches Glühen gerät. Man wägt als MoO_3.

Gravimetrische Bestimmung des Urans.

Man fällt das Uran aus seinen Lösungen in der Hitze mit Ammoniak als Ammoniumuranat. Der Niederschlag wird auf ein quantitatives Filter gebracht, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man trennt den Niederschlag vom Filter, verascht letzteres in einem gewogenen Platintiegel und gibt alsdann die Hauptmenge des Niederschlages hinzu.

Das Ammoniumuranat läßt sich nun in zweierlei Weise bestimmen, entweder durch Überführung in das Oxyd $UO_2 . 2UO_3 = U_3O_8$, welches

[1]) *Jannasch* und *Müller*, a. a. O.

man als Uranat des Uranoxyduls auffassen kann, oder durch eine weitere Überführung in das Oxydul UO_2. In beiden Fällen kommt man zu richtigen Resultaten. Die erstere Verbindung entsteht, wenn man den Niederschlag im Platintiegel an der Luft oder besser im Sauerstoffstrome stark glüht, die Oxydulform erhält man durch weiteres Glühen des schmutziggrünen Uranoxyduluranats über dem Teclubrenner oder vor dem Gebläse im Wasserstoffstrom bis zum konstanten Gewicht als braunes Pulver.

Gravimetrische Bestimmung des Zirkoniums.

Die quantitative Bestimmung des Zirkoniums ist bei Abwesenheit von Thorium außerordentlich einfach. Man kocht die salz- oder salpetersaure Zirkonlösung mit einem geringen Überschuß von konzentrierter Natriumthiosulfatlösung. Das Zirkonium wird dabei völlig als Hydroxyd gefällt. Etwa vorhandene dreiwertige Erden sowie auch Eisen bleiben in Lösung, dagegen würde Thorium in gleicher Weise ausgefällt werden. Den Niederschlag bringt man auf ein quantitatives Filter, wäscht sorgfältig mit heißem Wasser aus, glüht bis zur Konstanz und wägt als ZrO_2.

Kolorimetrische Bestimmung des Titans.

Mit Wasserstoffsuperoxyd geben die geringsten Mengen Titan in saurer Lösung eine Gelbfärbung. So färbt sich nach *Weller*[1] 1 cm^3 einer stark schwefelsauren Titansäurelösung durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd noch bei einem Gehalt von 0·1 *mg* Titansäure sehr deutlich hellgelb. Es zeigen nur wenige andere Substanzen, beispielsweise Eisen, Chrom, Vanadin und Molybdän, in saurer Lösung ein ähnliches Verhalten. Sie dürfen daher bei dieser Bestimmung nicht vorhanden sein.

Zur Ausführung der kolorimetrischen Methode bedient man sich Vergleichslösungen, welche in einem Kubikzentimeter 0·002 *g*, 0·001 *g*, 0·0005 *g* usw. bis 0·00005 *g* Titansäure enthalten. Dieselben stellt man aus abgewogenen Mengen reinen Titanfluorkaliums, welches man mit viel Schwefelsäure im Tiegel zersetzt hat, dar. Nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wird die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht; durch Verdünnen derselben erhält man die Vergleichslösungen.

Die hellgelben Farbentöne sind zum Vergleich am besten geeignet. Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd in ziemlich großem Überschuß beeinflussen die Genauigkeit der Bestimmung nicht, von Schwefelsäure ist sogar ein reichlicher Überschuß zum Gelingen der Reaktion erforderlich. Dagegen wirkt die Anwesenheit von Fluorwasserstoff und auch von Phosphorsäure auf die Intensität der Gelbfärbung schwächend ein.

Gravimetrische Bestimmung des Wolframs.

In einer genügend großen Porzellanschale versetzt man die nach Möglichkeit eingeengte Wolframatlösung mit dem gleichen Volumen

[1]) *Weller*, Ber. d. Deutschen chem. Ges. Bd. 15, S. 2593 (1882).

konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1·2) und erhitzt bis zur deutlichen Gelbfärbung der abgeschiedenen Wolframsäure zum Sieden. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein quantitatives Filter gegossen, und der Niederschlag in der Porzellanschale dreimal durch Dekantieren mit einem Gemisch von gleichen Teilen Salpetersäure und Wasser ausgewaschen. Man bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit der verdünnten Salpetersäure so lange aus, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdampfen auf dem Platinblech keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Zur Entfernung der Salpetersäure wäscht man schließlich zweimal mit einer neutralen, 5%igen Ammoniumnitratlösung nach. Das Filtrat nebst Waschwasser dampft man in einer kleinen Porzellanschale ein, fügt wenig Ammoniak hinzu und verdampft wiederum zur Trockne. Den zweiten Rückstand löst man in sehr wenig Wasser, fügt ein gleiches Volumen konzentrierter Salpetersäure hinzu, kocht und filtriert durch ein zweites kleineres Filter. Man wäscht den Niederschlag in gleicher Weise mit verdünnter Salpetersäure und darauf mit Ammoniumnitratlösung aus.

Die Niederschläge werden getrocknet, die Filter getrennt an der Platinspirale verascht, und die Gesamtmenge in einem offenen Platintiegel über dem Teclubrenner bis zur Konstanz geglüht. Der Rückstand soll eine rein gelbe Farbe aufweisen, durch stärkeres Glühen wird er grünlich.

An Stelle von Salpetersäure zur Abscheidung der Wolframsäure aus Wolframatlösung kann man sich auch konzentrierter Schwefelsäure bedienen. Die auf diese Weise erzielten Analysenwerte sollen nach *Treadwell* einwandfrei sein. Man verfährt alsdann folgendermaßen:

Das Wolframat wird in einer gerade ausreichenden Menge Wasser in der Wärme gelöst. Man fügt — am vorteilhaftesten in einer großen Platinschale — vorsichtig 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure hinzu, erhitzt unter beständigem Umrühren mit einem Platinspatel bis zum Auftreten der dicken Schwefelsäuredämpfe und gibt alsdann einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzu. Darauf läßt man erkalten. Nun verdünnt man mit der dreifachen Menge Wasser, filtriert durch einen Goochtiegel oder besser *Neubauer*-Platintiegel und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure (1 Teil Schwefelsäure + 4 Teile Wasser) aus, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdampfen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterlassen. Zur Entfernung der Schwefelsäure wäscht man zwei- bis dreimal mit absolutem Alkohol nach. Den Rückstand behandelt man in obiger Weise.

Feststellung der ester(bzw. fett)spaltenden Wirkung des Blutes und anderer Körperflüssigkeiten mittelst der „Tropfmethode".

Von **P. Rona**, Berlin.

Die „Tropfmethode" zur Feststellung der esterspaltenden Wirkung des Blutes und anderer Flüssigkeiten beruht auf folgendem Prinzip.[1] Die Ester, namentlich die hier in Betracht kommenden Glyzerinester, gehören zu den stark „oberflächenaktiven" Körpern, d. h. sie erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers ganz bedeutend. Die Spaltprodukte, das Glyzerin und die entstandenen Na-Salze der niederen Fettsäuren sind hingegen fast ohne Einfluß auf die Oberflächenspannung des Wassers. Lassen wir also eine Flüssigkeit (z. B. Blut), die das den Ester spaltende Ferment enthält, auf eine wässerige Lösung eines Glyzerinesters einwirken, so können wir im Verlaufe der Spaltung eine Änderung der Oberflächenspannung feststellen; je mehr die Menge der Spaltprodukte zunimmt, desto geringer wird die Erniedrigung der Oberflächenspannung, um zum Schluß (fast) den Wert der Oberflächenspannung des reinen Wassers zu erreichen. Am bequemsten kann nun diese Oberflächenspannung gemessen werden, indem man nach *J. Traube* die Tropfen zählt, die beim Entleeren eines gewissen Volumens der Flüssigkeit aus einer Kapillarröhre gebildet werden.[2])

Als Kapillare kann man die von *Traube* konstruierten Stalagmometer benutzen. Bei Untersuchung der fermentativen Spaltung ist indes die relative langsame Ausflußzeit bei dem *Traube*schen Stalagmometer äußerst störend, so daß es vorteilhafter ist, nach *Rona* und *Michaelis* eine einfache, nicht gebogene, kapillar zulaufende Röhre (Fig. 99), die in der Mitte eine kugelförmige Ausbauchung hat, zu benutzen. An der Röhre sind.

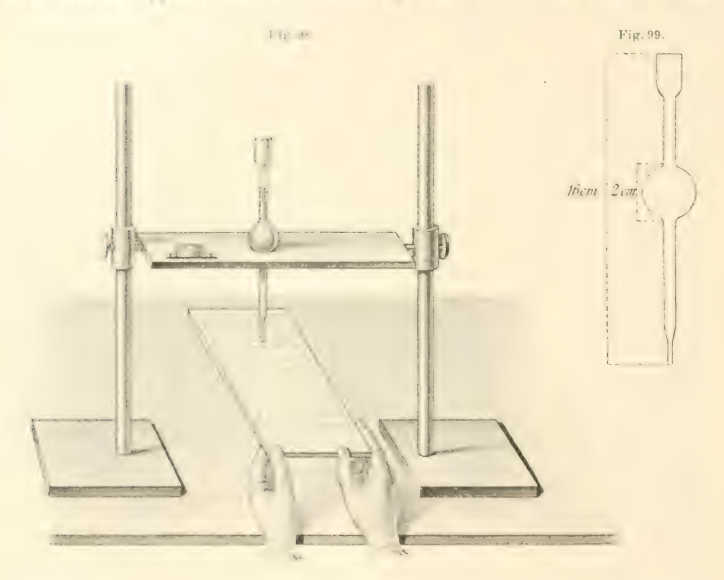
---

[1]) *P. Rona* und *L. Michaelis*, Über Ester- und Fettspaltung im Blute und im Serum. Biochem. Zeitschr. Bd. **31**. S. 345 (1911). *P. Rona*, Über Esterspaltung in den Geweben. Ebenda. Bd. **32**. S. 482 (1911).

[2]) Auf die Theorie dieses Vorganges gehen wir hier nicht ein, da diese von *J. Traube* bereits so weit nötig in diesem Werke behandelt worden ist. Vgl. Arbeitsmethoden. Bd. **5**. S. 1357 (1912). In seiner Arbeit ist auch die sonstige, vielseitige biologische Anwendung der stalagmometrischen Methode erörtert. In diesem Beitrag ist nur die Bestimmung der Fettspaltung behandelt.

oberhalb und unterhalb der Ausbauchung Marken angebracht[1], und man zählt die Tropfen, die beim Ausfließen des von den Marken eingeschlossenen Volumens der Flüssigkeit gebildet werden. Die Ausflußzeit bei diesen Pipetten beträgt etwa 60 Sekunden. Bei Verminderung der Oberflächenspannung wird die Tropfenzahl größer; bei Rückgang der Erniedrigung ist sie geringer. Man hat somit in der Zahl der Tropfen ein relatives Maß der Oberflächenspannung. Für Wasser haben die käuflichen Tropfpipetten[2] eine Tropfenzahl von 90—100. Jede einzelne Pipette muß für den als Substrat angewandten Ester besonders „geeicht" werden (s. u.). Der einfache Apparat bezweckt nur vergleichbare Zahlen für die Ober-

Fig. 98. Fig. 99.



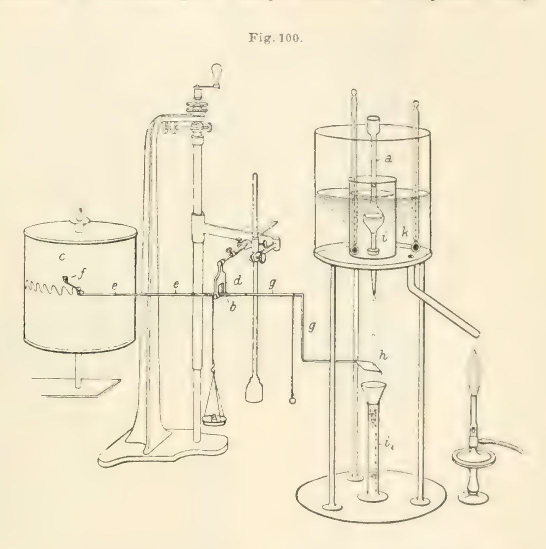
flächenspannung verschiedener Flüssigkeiten oder derselben Flüssigkeit während des fermentativen Prozesses zu gewinnen und ist hierfür vortrefflich geeignet.

Was die Zählung der Tropfen anlangt, so können diese, da deren Zahl während der Ausflußzeit (ca. 1 Minute) 200 kaum überschreitet, meist sich nur um etwa 150 bewegt, bequem notiert werden, etwa so, daß man bei der Zählung nach jedem zehnten Tropfen einen Strich auf ein vorgelegtes Papier macht. Bei vielen Messungen wird natürlich eine mechanische Registrierung von Nutzen sein, und da kann man entweder den

[1] In der Figur sind die Marken versehentlich weggeblieben.
[2] Sie werden von den Vereinigten Fabriken für Laboratorien geliefert.

Tropfenzählautomat mit elektrischem Kontakt nach *Traube* (Firma *Gerhardt*) benutzen oder die von *Abderhalden* und *Lampé* angegebene Vorrichtung[1], bei welcher die Tropfen auf einen Hebel auffallen. Dieser zeichnet die beim jedesmaligen Auftropfen erfolgenden Aufschläge auf einer rotierenden Trommel auf. — (Siehe Fig. 100. *e* ist ein Strohhalm, *g* ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasröhrchen, *h* ein mit Paraffin überzogenes Deckglas.) — Zur Registrierung der Tropfen ist auch folgendes Verfahren recht praktisch. Ein Holzbrett wird mit Linoleum bespannt, das durch parallele mit Blaustift gezeichnete Linien in gleichmäßige Quadrate von etwa $1^1/_2$ *cm* Seitenlänge geteilt wird. Während des Tropfens wird das Brett in langsamem, gleichmäßigem Tempo unter der Kapillare weggezogen, so daß in jedes Quadrat ein Tropfen zu liegen kommt. Zum Schlusse liegen sämtliche Tropfen auf der Linoleumfläche und ihre Zahl kann mit einem Blick festgestellt werden. (Vgl. Fig. 98.)

Fig. 100.



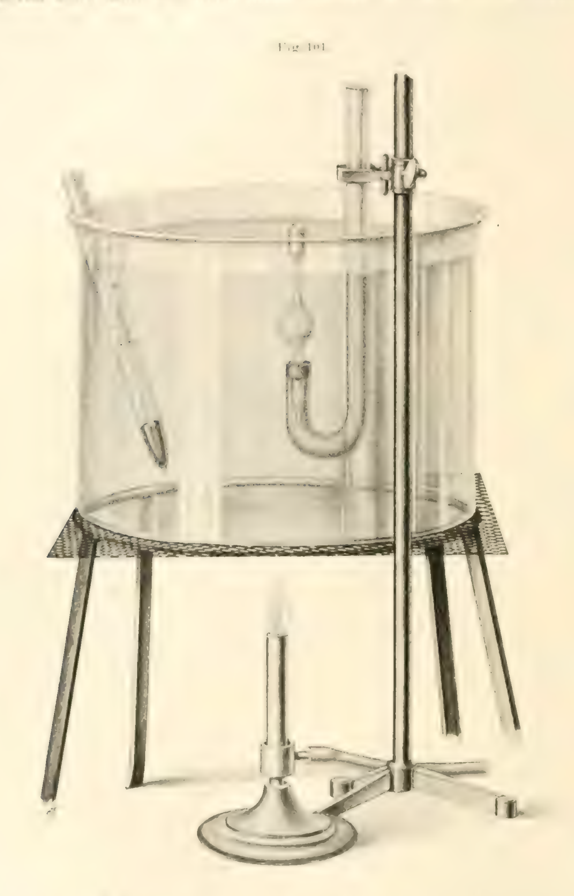
Bei den meisten Untersuchungen wird eine genaue Berücksichtigung der Temperatur nicht nötig sein, da selbst Unterschiede von mehreren (4—5) Celsiusgraden nur eine Änderung von etwa einem Tropfen bewirkt. Bei genauen quantitativen Untersuchungen, z. B. bei fermentkinetischen Studien, wird man jedoch bei genau bestimmter, gleichmäßiger Temperatur arbeiten. Zu diesem Zwecke kann man entweder die in der Fig. 100 näher illustrierte Anordnung von *Abderhalden* und *Lampé* anwenden, oder man bedient sich nach *Michaelis* und *Rona* der in der Fig. 101 abgezeichneten einfachen Vorrichtung, die in einem Wasserbade aus Glas angebracht werden kann, und eine bequeme Zählung der Tropfen gestattet. Sämtliche Flüssigkeiten müssen vor ihrem Zusammenbringen im Wasserbad vorge-

[1]) *E. Abderhalden* und *A. Lampé*, Versuche über das Fettspaltungsvermögen des Blutes etc. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 78 (1912). — Vgl. auch *E. Abderhalden*, Physiolog. Praktikum. S. 168. Fig. 136. Berlin 1912.

wärmt werden. Zur Regulierung der Temperatur dient am besten ein Quecksilber-Thermoregulator. (In der Zeichnung nicht angegeben.)

Natürlich muß für eine tadellose Reinheit der Kapillare gesorgt werden. Am besten hebt man sie, wenn nicht benutzt, in einem Bichromat-Schwefel-

Fig. 101.



säuregemisch auf. Vor dem Gebrauch wird gründlich mit destilliertem Wasser gereinigt, durch Ausschwenken und Durchsaugen von Luft mittelst der Luftpumpe von anhaftendem Tropfen Wasser befreit, dann saugt man, am besten, indem man die Kapillare an die Luftpumpe mittelst eines Gummischläuchchens anschließt, wiederholt einige Tropfen der zu untersuchenden

Flüssigkeit auf und schwenkt damit die Kapillare aus. Dann erst kann die Kapillare mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt werden. Am bequemsten geschieht dies mit der Luftpumpe. Sorgt man dafür, daß die Spitze der Kapillare während des Saugens in die Flüssigkeit taucht und erst aus der Flüssigkeit genommen wird, wenn der Anschluß an die Luftpumpe aufgehoben ist, so vermeidet man sicher ein eventuelles Eindringen von Luftblasen in die Kapillare.

Die Kapillare muß sich stets in vollkommen vertikaler Stellung während des Tropfens befinden. Man muß auch darauf achten, daß der aus der Kapillare austretende Tropfen diese allseitig gleichmäßig gut benutzt.

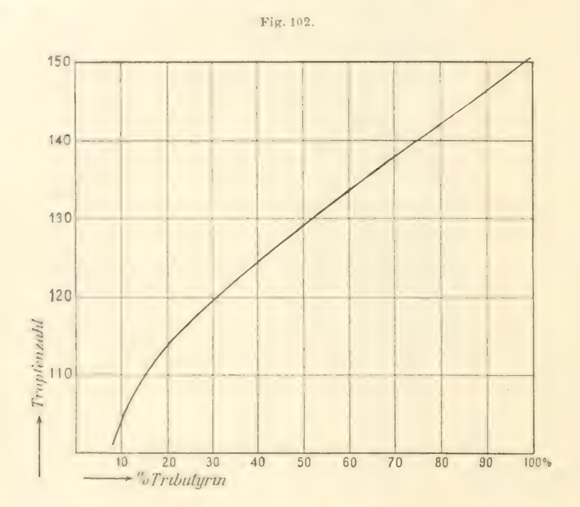
Als Substrat für die Untersuchung auf Esterase (bzw. Lipase) ist Tributyrin am häufigsten benutzt und ihre Anwendung zu dem vorliegenden Zweck am eingehendsten geprüft worden. Von diesem Ester bereitet man die gesättigte wässerige Lösung, indem man eine bestimmte Menge Wasser mit überschüssigem Tributyrin versetzt und längere Zeit (etwa 1—2 Stunden) nicht zu heftig im Schüttelapparat schüttelt. Da das Tributyrin in Wasser nur äußerst schwer löslich ist, genügen schon wenige Tropfen, z. B. 10 auf 1000 *cm*³ Wasser, um einen hinreichenden Überschuß an Tributyrin zu erzielen. Am besten benutzt man Mischungen, die 12—24 Stunden gestanden haben; Mischungen, die mehr als 2—3 Tage alt sind, sollen nicht angewendet werden. Die Emulsion wird nun durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter filtriert (die ersten Teile des Filtrates werden verworfen) und das klare Filtrat in einen (100—200 *cm*³ fassenden) Tropftrichter gefüllt. Eventuell durch das Filter gegangene kleine Estertropfen sammeln sich an der Oberfläche der Flüssigkeit an; bei der Entnahme der Flüssigkeit durch das lange Trichterrohr kann eine von ungelösten Esterteilchen freie Lösung erhalten werden.

Diese gesättigte wässerige Tributyrinlösung kann nun als Substrat für die Esterspaltung dienen. Mit dieser Lösung wird die jeweilig benutzte Tropfpipette in der Weise geeicht, daß man zunächst die Tropfenzahl dieser gesättigten wässerigen Tributyrinlösung mit der Tropfpipette bei einer bestimmten Temperatur (meist ca. 18°) bestimmt. Dann stellt man Mischungen aus 90 *cm*³ der Esterlösung mit 10 *cm*³ destilliertem Wasser, weiterhin 80, 70, 60, 50 usw. *cm*³ der Esterlösung mit bzw. 20, 30, 40, 50 usw. *cm*³ destilliertem Wasser her und bestimmt für jede dieser Lösungen die Tropfenzahl mit derselben Pipette bei derselben Temperatur. Trägt man die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem, in welchem die Abszisse die Konzentration der Lösung an Tributyrin angibt, wobei mit 100 die gesättigte wässerige Lösung bezeichnet wird, während die Ordinate die Tropfenzahl der angehörigen Tributyrinlösung (bei der betreffenden Temperatur) angibt, so erhält man eine Kurve von der nebenstehenden Form (Fig. 102), aus welcher für jede Tropfenzahl der prozentische Tributyringehalt (auf die gesättigte wässerige Lösung bezogen) festgestellt werden kann.

so erhält man bei Benutzung irgend einer Pipette allgemein gültige und vergleichbare Werte.

Bevor man zu der Tributyrinlösung das Ferment (bzw. die auf das Ferment zu prüfende Flüssigkeit) hinzufügt, muß man die Lösung mit einem passenden „Regulatorgemisch" versetzen. Hierdurch erreicht man, daß man der Lösung eine ganz bestimmte (die optimale oder, falls dies aus besonderen Gründen nötig sein sollte, eine andere gewünschte) Reaktion erteilt, ferner auch, daß die Reaktion während des ganzen Verlaufes der Spaltung konstant bleibt. Bei der Blut- und Pankreaslipase mit einem Optimum der Wirksamkeit von ca. $p_H = 8—8·5$ wird man, um die Spaltung günstig zu gestalten, ein Phosphatgemisch aus einem Teil primärem Phosphat zu 8—10 Teilen sekundärem Phosphat (jedes $^1/_3$ molar[1]) zu-

Fig. 102.



fügen in einer Stärke, daß das Gemisch in bezug auf Phosphat $^1/_{60}—^1/_{30}$ molar wird. Die Menge der Fermentlösung ist, wenn möglich, so zu bemessen, daß die Esterspaltung in 1—2 Stunden 70—80% der ursprünglichen Tributyrinmenge betrage.

Als Beispiel für den Verlauf einer solchen fermentativen Esterspaltung diene folgender Versuch.[2] Bei diesem wurden 30 cm^3 gesättigte wässerige

[1] Zur Darstellung des $^1/_3$ m. primären Phosphats versetzt man 100 cm^3 1 molare (Kahlbaum) [illegible] Phosphorsäure mit 100 cm^3 n-NaOH und 100 cm^3 destilliertem Wasser; zur Darstellung des $^1/_3$ m. sekundären Phosphats werden 100 cm^3 1 molar Phosphorsäure mit 200 cm^3 n-NaOH versetzt. (Vgl. *Michaelis*, Arbeitsmethoden. Bd. **3**. S. 1337.)

[2] *P. Rona* und *Z. Bien*, Zur Kenntnis der Esterase des Blutes. V. Biochem. Zeitschr. Bd. **59**. S. 100 (1914).

Tributyrinlösung mit 3 cm^3 Phosphatgemisch von verschiedener Zusammensetzung, dann mit 1 cm^3 10fach verdünntem Blutserum von Kaninchen versetzt. Die Tabelle zeigt gleichzeitig den Einfluß der H-Ionenkonzentration auf die Schnelligkeit der Spaltung.

Regulatorgemisch	[H] elektrometrisch gemessen	p_H elektrometrisch gemessen	Tropfenzahl nach Minuten 0	12	24	48	Vorhandenes Tributyrin in % nach Minuten 0	12	24	48
1 prim. Phosph. : 10 sek. Phosph.	$1·3 . 10^{-8}$	7·90	146	138	130	118	100	85	66	40
1 prim. Phosph. : 1 sek. Phosph.	$1·9 . 10^{-7}$	6·72	146	140	134	123	100	89	75	50
5 prim. Phosph. : 1 sek. Phosph.	$8·3 . 10^{-7}$	6·08	146	141	136	127	100	91	80	58
Kontrollversuch mit aufgekochtem Serum: 1 prim. Phosph. : 10 sek. Phosph.	$1·0 . 10^{-8}$	8·00	146	146	146	146	100	100	100	100
1 prim. Phosph. : 100 sek. Phosph.	$1·40 . 10^{-8}$	7·85	146	129	120	113	100	63	45	31
5 prim. Phosph. : 1 sek. Phosph.	$7·13 . 10^{-7}$	6·14	146	134	128	118	100	76	62	40
50 prim. Phosph. : 1 sek. Phosph.	$4·50 . 10^{-6}$	5·35	146	137	133	127	100	77	73	58
Kontrollversuch mit aufgekochtem Serum: 1 prim. Phosph. : 200 sek. Phosph.	$9·20 . 10^{-9}$	8·04	146	146	146	146	100	100	100	100
10 sek. Phosph. : $1·5\,^n/_{10}$-NaOH	$1·50 . 10^{-8}$	7·87	146	130	116	—	100	66	36	—
Sekundäres Phosphat	$1·70 . 10^{-8}$	7·76	146	130	116	—	100	66	36	—
5 prim. Phosph. : 2·5 sek. Phosph.	$3·55 . 10^{-7}$	6·45	146	136	126	116	100	80	57	36
6 prim. Phosph. : 1·0 sek. Phosph.	$1·20 . 10^{-6}$	5·92	146	139	132	119	100	86	70	42
6 prim. Phosph. : 1·0 sek. Phosph.	$2·30 . 10^{-6}$	5·65	146	139	132	120	100	86	70	44
10 prim. Phosph. : 0·7 sek. Phosph.	$3·10 . 10^{-6}$	5·53	146	140	134	123	100	89	75	51
10 prim. Phosph. : 0·1 sek. Phosph.	$1·40 . 10^{-5}$	4·85	146	143	139	132	100	95	86	70
Primäres Phosph.	$2·59 . 10^{-5}$	4·59	146	144	142	138	100	97	93	85
Kontrollversuch mit aufgekochtem Serum: 10 sek. Phosph. : $1·5\,^n/_{10}$-NaOH	$1·29 . 10^{-8}$	7·93	146	146	146	145	100	100	100	98

Bei stärker alkalischer Reaktion, etwa von $p_H = 8·4$ an, ist schon während der Beobachtungsdauer der Fermentspaltung (bei 18°) eine deutliche „Alkalispaltung" des Tributyrins zu beobachten. Um den Umfang dieser Spaltung festzustellen, müssen bei der entsprechenden Reaktion Kontrollversuche mit aufgekochtem bzw. mit FNa versetztem Blut bzw. Serum angesetzt werden.

Die quantitative Untersuchung auf die Lipase erfolgt, indem man den zeitlichen Verlauf der Spaltung bei bekannter konstanter H-Ionenkonzentration und konstanter Temperatur genau verfolgt, ferner mit dem Verlauf bei optimalen Bedingungen vergleicht. Ein Beispiel hierfür findet sich in der Arbeit von *P. Rona*[1]) und von *P. Rona* und *J. Ebsen*.[2])

[1]) *P. Rona*, Zur Kenntnis der Esterspaltung im Blute. Biochem. Zeitschr. Bd. **33**. S. 413 (1911).

[2]) *P. Rona* und *J. Ebsen*, Ebenda. Bd. **39**. S. 21 (1912).

Für die Magenlipase hat *Davidsohn* gefunden, daß sie bei einer viel stärker sauren Reaktion ihre optimale Wirksamkeit entfaltet, als die Darm- und die Blutlipase. Da die Untersuchung der Magenlipase für klinische Zwecke häufiger ausgeführt werden muß, gibt *Davidsohn*[1] genaue Vorschriften, die hier im wesentlichen wiedergegeben werden sollen.

Bei der Herstellung der wässerigen Tributyrinlösung fügt *Davidsohn* den passenden Regulator für die erwünschte Ionenkonzentration von zirka $0.5 \cdot 10^{-5}$ von vorherein hinzu, nach dem folgenden Rezept: 47·0 *cm*³ $^1/_3$ m. prim. Natriumphosphat, 3·0 *cm*³ $^1/_3$ m. sekund. Natriumphosphat, 500 *cm*³ dest. Wasser und ca. 10 Tropfen Tributyrin. Die Tropfpipette wird nun mit dieser Mischung geeicht, indem als Verdünnungsflüssigkeit eine saure Phosphatlösung von der obigen Zusammensetzung benützt wird. Diese Emulsion ist vor dem Gebrauch zu filtrieren. — Der zu untersuchende Magensaft wird folgendermaßen behandelt: 60 *cm*³ dieser Tributyrinlösung werden in einem Kolben mit 1·0 resp. 0·5 *cm*³ des eventuell mit Wasser zu verdünnenden Magensaftes versetzt, in ein Wasserbad von 18·5° ± 0·5 gebracht und innerhalb 2 Stunden 2—3mal die Tropfenzahl bestimmt. Als Anfangswert gilt der jedesmal zu ermittelnde Tropfenwert der Tributyrinlösung; es ist zweckmäßig, die erste Zählung erst nach 45 Minuten vorzunehmen. Der Versuch ist gut brauchbar, wenn der in den 2 Stunden erfolgte Umsatz an Tributyrin nicht viel weniger und vor allem nicht mehr als 75% beträgt. Ist die Spaltung zu schnell, so muß der Magensaft zweifach und mehr verdünnt werden.

Bei der Berechnung des Fermentgehaltes im Magensaft ist wie folgt zu verfahren. Das bekannte Standardferment, von dem 1·0 *cm*³ auf 60 *cm*³ Tributyrinlösung innerhalb 60 Minuten 80% des Tributyringehaltes der gesättigten Lösung (bei 18·5°) zu spalten vermag, habe den Wert 100. Hat das Standardferment die Zeit T und 0·5 *cm*³ eines dreifach verdünnten Magensaftes mit dem Fermentgehalt x die Zeit *t* für den gleichen Umsatz erfordert, so gilt die Gleichung

$$100 : x = t : T \text{ oder}$$
$$x = \frac{T}{t} \times 100.$$

Für jeden festgestellten Umsatzwert wird x berechnet und der Durchschnittswert verwendet. Beispiel: 0·5 *cm*³ eines dreifach verdünnten Magensaftes habe

in 45 Min. (= t) 32% Tributyrin gespalten
„ 90 „ 54% „ „
„ 120 „ 62% „ „

[1] H. Davidsohn, Zeitschr. f. Kinderheilkunde. Bd. **9**. S. 470 (1913). Beitrag zur Magenverdauung des Säuglings. Vgl. auch *Davidsohn*, Biochem. Zeitschr. Bd. **45**. S. 284 (1912) und Bd. **49**. S. 249 (1913).

Aus einer vorherigen Bestimmung folgt für das Ferment 100, daß

32% Tributyrin in 19 Min. (= T) gespalten werden
54% „ „ 20 „ „ „
62% „ „ 27 „ „ „

daher ist

$$x_1 = \frac{10}{45} \times 100 = 22{\cdot}2$$

$$x_2 = \frac{20}{90} \times 100 = 22{\cdot}2$$

$$x_3 = \frac{27}{120} \times 100 = 22{\cdot}5$$

$$\text{und } x = \frac{66{\cdot}9}{3} = 22{\cdot}3.$$

Um nun den Fermentgehalt in 1·0 *cm*³ des unverdünnten Saftes zu erhalten, muß x noch mit 6 multipliziert werden, da 0·5 *cm*³ eines dreifach verdünnten Saftes verwendet worden ist. Der Saft hat also einen Lipasegehalt von 133·8.

Zur Untersuchung des lipolytischen Fermentes aus Magen- und Duodenalsaft müssen gleichzeitig zwei Tributyrinlösungen angesetzt werden, eine leicht alkalische, entsprechend dem Optimum der Pankreaslipase und die oben beschriebene leicht sauere. Für die Herstellung des alkalischen Substrates gibt *Davidsohn* folgende Vorschrift: 20 *cm*³ „Glykokollösung" (diese enthält im Liter 7·51 *g* Glykokoll und 5·85 *g* reines Natriumchlorid), 5·0 *cm*³ $^1/_{10}$ n Na OH, 50 *cm*³ dest. Wasser und ca. 3 Tropfen Tributyrin.

Es ergab sich nun aus dem Versuch, daß die Pankreaslipase immer im alkalischen Medium stärker spaltet, die Magenlipase im saueren.

Davidsohn hat auch geprüft, eine wie geringe Menge beigemengten Duodenalsaftes sich mit dieser Methode erkennen läßt. Dabei hat sich gezeigt, daß bei Verwendung eines Gemisches von 0·1 Duodenalsaft und 9·9 Magensaft sich noch eine deutliche Begünstigung der Spaltung in der alkalischen Lösung zeigt, während bei einem Gemisch von 0·05 mit 9·95 desselben Saftes ein leichtes Zurückbleiben der Spaltung in der saueren Lösung erst nach 2 Stunden zu beobachten ist. Es hat sich also hier eine Beimengung von 1·0% Duodenalsaft noch deutlich feststellen lassen.

Andere klinische Anwendungen der Tropfmethode findet man in den Arbeiten von *Bauer, Samelsohn, Caro.*[1])

Die Vorteile der Methode sind folgende: Wegen der äußerst geringen Löslichkeit des Tributyrins ist die angewandte Substratmenge minimal, so

[1]) *J. Bauer*, Über das fettspaltende Ferment des Blutserums bei krankhaften Zuständen. Wiener klin. Wochenschr. Bd. 25. S. 1376 (1912). — *Samelsohn*, Über Fettspaltung im Säuglingsblut. Zeitschr. f. Kinderheilk. Bd. 4 (1912). — *Caro*, Fettspaltende Fermente im menschlichen Blutserum, ihre Abhängigkeit von krankhaften Zuständen. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. 78. S. 286 (1913).

daß schon die Wirksamkeit außerordentlich geringer Fermentmengen aufgedeckt werden kann. Bereits mit 0·1 cm^3 Blut von Kaninchen in 60 cm^3 Gesamtflüssigkeit erzielt man z. B. bedeutende Umsätze. Da das Ferment-Substratgemisch während der Untersuchung nicht verbraucht und in keiner Weise verändert wird, können die aufgefangenen Tropfen zur weiteren Untersuchung verwendet werden, so daß man zur Not die ganze Untersuchung in einigen Kubikzentimetern Gesamtflüssigkeit ausführen kann. Jede einzelne Untersuchung nimmt nur etwa eine Minute Zeit in Anspruch. Da die Feststellung der Esterspaltung nicht auf einer Titration der freien Säure beruht, ist man in der Lage, den Prozeß der Hydrolyse bei einem bekannten, während des ganzen Verlaufs konstanten H-Ionengehalt ablaufen zu lassen, wodurch erst ein genaues Studium des Vorganges ermöglicht wird.

Die keimfreie Züchtung von Säugetieren.

Von **E. Küster**, Dahlem.

Die Erkenntnis des krankmachenden Einflusses, welchen einzelne Bakterienarten auf den Organismus von Mensch und Tier auszuüben vermögen, war die naheliegende Veranlassung, daß die medizinische Bakteriologie sich fast ausschließlich dem Studium dieser pathogenen Keime zuwandte, während die Erforschung nichtpathogener, harmloser, saprophytischer oder auch nützlicher Spaltpilze der botanischen, bzw. technologischen Bakteriologie überlassen blieb. Der Umstand, daß fast stets in den offenen Körperhöhlen höherer Tiere (in Mund, Nase, Darm, Genitalapparat, Hautdrüsen, Konjunktivalsack) und ebenso in der umgebenden Außenwelt: im Erdboden, in der Luft, im Wasser und in der natürlichen Nahrung große Massen von Bakterien immer nachweisbar waren, wurde meist im allgemeinsymbiotischen Sinne gedeutet, ohne daß man über Nutzen oder Schaden dieser Symbionten sich weiter Rechenschaft zu geben bestrebt war. Insbesondere konnte bei Versuchen, welche die Verdauungsvorgänge im Darmkanal des Menschen und der höheren Tiere klarstellen sollten, soweit sie im Tierkörper selbst durchgeführt wurden, die Tätigkeit der Darmbakterien als unbekannt nicht in Rechnung gesetzt werden, und wurden die Versuche im Reagenzglas vorgenommen, so schaltete man zwar lebende Bakterien, aber nicht Bakterienenzyme durch Zusatz wachstumshemmender Mittel aus, weil sonst das ganze Resultat dem Zufall preisgegeben war. So kommt es, daß die Ergebnisse aller Stoffwechselversuche — soweit sie nicht mit reinem Drüsensekret ausgeführt wurden — entweder durch die Lebenstätigkeit von Bakterien selbst oder durch ihre Stoffwechselprodukte (Enzyme) in unberechenbarer Weise beeinflußt sind und uns über den wirklichen Stoffwechsel im Tierkörper, d. h. wie weit er von dem tierischen Organismus als solchem, wie weit er von seinen Darmbakterien betätigt wird, keinen Aufschluß geben können.

An Theorien über die Bedeutung der Darmbakterien hat es natürlich nicht gefehlt. Die Tatsache, daß im Dünndarm höherer Tiere, also an einer Darmstelle, an der sich lebhafte und wichtige Verdauungsvorgänge abspielen, nur wenige Keime gefunden werden, wurde gegen den Wert der bakteriellen Verdauung gedeutet, die gewaltigen Bakterienmassen, die im Pansen der Wiederkäuer ständig vorhanden sind und der Bakterienreichtum des Dickdarms, dem zufolge die normalen Fäzes in der Haupt-

solche aus Bakterienleibern bestehen, wurde für die Wichtigkeit der Darmbakterien angeführt.

Erst in den letzten Jahrzehnten suchte man die Wirkungsweise der Darmbakterien wissenschaftlich klarzustellen. *Nutall* und *Thierfelder* konnten Meerschweinchen 13 Tage keimfrei ohne sichtbare Krankheitserscheinungen erhalten und glaubten eine Gewichtszunahme während des keimfreien Lebens konstatieren zu können. *Schottelius* hielt keimfrei erbrütete Hühnchen bis zu 30 Tagen am Leben und sah sie unter ständigem Gewichtsverlust, trotz guter Nahrungsaufnahme langsam zugrunde gehen; in gleicher Weise erbrütete Hühnchen blieben unter den gleichen Lebensbedingungen am Leben, wenn sie von Anfang an natürlich oder später künstlich mit Darmbakterien infiziert wurden. Mme. *Metchnikoff* und ebenso *Moro* versuchten vergeblich, keimfrei erbrütete Froschlarven am Leben zu erhalten, diese starben vielmehr ohne Ausnahme, während infizierte Kontrolltiere am Leben blieben. In den Experimenten *Kianizins* verendeten sogar erwachsene Tiere, Hunde, Kaninchen, Meerschweinchen, sobald sie längere Zeit unter keimfreie Lebensbedingungen (bz. Raum, Luft, Futter, Wasser) gebracht wurden und zeigten erhebliche Stoffwechselstörungen. In den letzten Jahren konnten hingegen einige Autoren wieder von günstigen Resultaten berichten: *Guyénot* züchtete sterile Fliegen in mehreren Generationen; *Cohendy* hielt sterile Hühnchen 45 Tage unter Gewichtszunahme am Leben; *Wollman* erzielte keimfreie Froschlarven und Fliegen für längere Zeit; endlich konnte der Verfasser keimfreie Ziegen bis zu 35 Tagen züchten und bei normaler Gewichtszunahme keinerlei Krankheitserscheinungen nachweisen. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß *Metchnikoff* und seine Schüler den Standpunkt vertreten, daß die Darmbakterien einen lebensverkürzenden Einfluß ausüben und daher nach Möglichkeit zu unterdrücken sind; Veranlassung dazu gaben ihnen besonders Untersuchungen über den Keimgehalt normaler Tiere, Verdauungsversuche bei keimarmen Tieren und der Nachweis toxischer Stoffwechselprodukte normaler Darmbakterien; außerdem glaubten sie Beziehungen zwischen Keimreichtum des Darmes, Länge des Dickdarms, Dauer des Verweilens der Ingesta im Darmkanal einerseits und durchschnittlich erreichtem Lebensalter andrerseits aufstellen zu können. Mag man diese Experimente und Erhebungen auch noch in verschiedenem Sinne deuten, mag man den Darmbakterien einen Nutzen oder Schaden für den normalen Ablauf der Lebensfunktionen zusprechen, eins ist sicher: wir dürfen sie nicht mehr als zwecklose Symbionten auffassen; wir dürfen der Biologie der Darmbakterien nicht mehr interesselos gegenüberstehen, denn die oben erwähnten Experimente und alle unsere Erfahrungen über die Stoffwechselleistungen von Bakterien zwingen uns angesichts der großen Bakterienmengen in unserem Darmkanal zu der Annahme, daß die Darmbakterien wesentliche Umsetzungen hervorbringen.

Die wissenschaftliche Erforschung der Wirkung von Darmbakterien setzt zwei Hauptforderungen voraus: die Gewinnung keimfreier Tiere und die Aufzucht keimfreier Tiere.

Die Erfüllung der ersteren Forderung bietet die geringeren Schwierigkeiten. Das Ei höherer Tiere ist, von belanglosen Zufälligkeiten abgesehen, in seinem Inneren bakterienfrei. Auf seinem Weg durch den Eileiter werden die Eier größtenteils von Spaltpilzen verunreinigt, aber diese Keime sitzen entweder auf der äußeren Hülle oder in den äußeren Eihüllen und lassen sich mechanisch durch desinfektorische Maßnahmen entfernen. Nach *Schottelius* genügt für Hühnereier wiederholtes energisches Abbürsten mit 1% Sublimatlösung; bei Froschlaich schälte Mme. *Metchnikoff* die äußere Gallerthülle mit sterilen Nadeln ab und desinfizierte dann mit 1% Borsäurelösung; *Guyénot* machte Fleischfliegeneier steril, indem er sie zur leichteren Handhabung in sterile Glaswolle einpackte und in dieser der Einwirkung von 1% Borsäurelösung einige Minuten lang aussetzte.

Der Embryo lebendgebärender Tiere ist bei geschlossenen Eihäuten unter normalen Bedingungen stets keimfrei gefunden worden; die Gewinnung von keimfreien höheren Tieren, im speziellen von Säugetieren ist damit eine im wesentlichen chirurgische Frage. Es gilt möglichst am Ende der Schwangerschaft und unter absoluter Asepsis die Sectio caesarea auszuführen, wenn man ein keimfreies Jungtier erhalten will.

Die zweifellos vorhandenen technischen Schwierigkeiten bei der Gewinnung keimfreier Tiere können an die Anforderungen, welche die Aufzucht keimfreier Tiere an die Arbeitskraft des Experimentators stellt, nicht im entferntesten heranreichen. Dort ist die ganze Arbeit in höchstens einer Stunde erledigt und die Vorbereitungen sind verhältnismäßig geringe, hier gilt es mit der peinlichsten Sorgfalt über Wochen hinaus standzuhalten, da ein einziger Fehler alle gehabte Mühe zu nichte machen kann; man muß die allgemeinen Anforderungen an Tierzucht mit den besonderen der Keimfreiheit in Aufzuchtraum, Atmungsluft und Nahrung stets vereinen.

Apparate und Technik früherer Autoren hier ausführlich wiederzugeben, dürfte sich erübrigen, da alle so wesentliche Mängel in der einen oder anderen Beziehung aufweisen, daß damit die folgenden Hauptforderungen der keimfreien Züchtung nicht erfüllt werden können. Diese sind:

1. Das Tier muß in einem keimfreien Raume untergebracht sein, der allen Anforderungen der Hygiene bz. Luft, Licht, Größe und Temperatur entspricht.

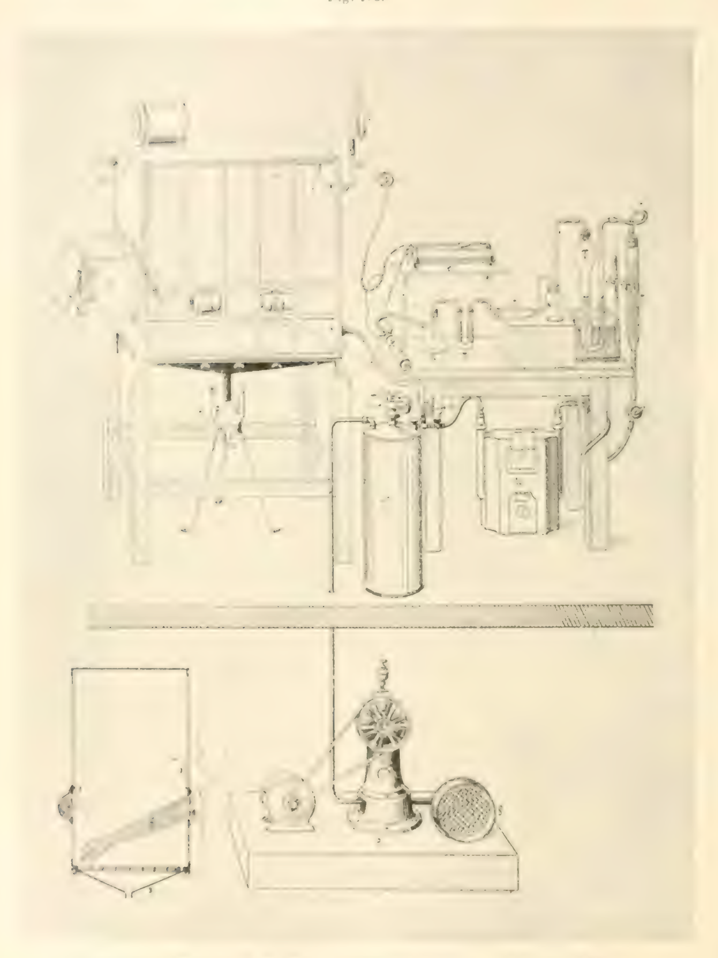
2. Es muß auf unbegrenzte Zeit mit keimfreier Nahrung versorgt werden können.

3. Man muß an dem keimfreien Tier jederzeit Impfungen, Operationen, Stoffwechselversuche wie an einem freilebenden Tier vornehmen können.

Da für diese verschiedenartigen Zwecke die früheren Apparate, wie gesagt, nicht genügen, so bringe ich im folgenden nur die eigene Ausführung, wobei ich ausdrücklich bemerken will, daß ich mir natürlich die Vorarbeiten früherer Autoren auf diesem Gebiet wo irgend möglich zunutze gemacht habe.

Der Aufzuchtapparat (cf. Fig. 103) wurde aus schwerem T- und Winkeleisen, starkem Eisenblech und Glas aufgebaut. Eine verhältnismäßig große

Fig. 103.



[illegible] Darstellung der Gesamteinrichtung zur Aufzucht keimfreier Tiere.

Wandstärke mußte gewählt werden, weil sonst zu leicht bei den höheren Wärmegraden, denen der Aufzuchtraum zwecks Entkeimung ausgesetzt

wird, Verziehungen und damit Undichtigkeiten hätten auftreten können. Die Größe der Bodenfläche betrug 60 : 120 *cm*, war also so gewählt, daß man an der Mitte der Seitenwand stehend, jede Stelle des Bodens mit ausgestrecktem Arm bequem erreichen konnte. Die Höhe vom Fußboden gemessen betrug ebenfalls 120 *cm*, also reichlich viel für alle in Betracht kommenden Versuchstiere. Der Inhalt des Raumes berechnet sich darnach auf 864 Raumliter, so daß dem darin gehaltenen Tiere genügend Atmungsluft zur Verfügung steht, auch wenn für einige Zeit aus irgend welchen Gründen (Versagen der Luftpumpe, Reparatur oder Auswechslung an der Luftleitung) die Luftzufuhr unterbrochen würde. Die beiden Seitenwände bestehen bis auf je zwei runde Öffnungen aus Glas in T-Eisenrahmen; sie sollen dem Innenraum eine genügende Belichtung sichern. Die beiderseitig ausgesparten Öffnungen *G G* dienen als Einfaßöffnungen; sie stehen um Brustweite voneinander ab und sind so hoch vom Boden entfernt, daß man mit nach vorne ausgestreckten Armen bis zur Schulter einfassen kann. Der Abstand von dem Boden des Versuchsraumes beträgt 15 *cm*. In diese Öffnungen sind keimdicht durch Klemmringe bis zur Schulter reichende weite Gummihandschuhe eingelassen; man kann also jederzeit nach Eingehen in die Handschuhe im Innern des Versuchsraumes hantieren und sich dabei durch eine zweite Person, die das andere Handschuhpaar benützt, assistieren lassen. Die Decke des Aufzuchtraumes besteht durchweg aus Eisenblech und trägt in drei Ecken Glühbirnen zur Beleuchtung. An Stelle der vierten Birne ist ein Schraubkontakt eingeschaltet, von dem eine Schnur bis zum Boden herabhängt, welche die Kraft für einen elektrischen Kochapparat liefert. Dieser dient dazu, die Nahrung zu wärmen und auch gelegentlich für die Herstellung von warmem Wasser zu Operationen, Reinigungszwecken etc. Auf der Decke steht eine Gasuhr, durch welche alle aus dem Kasten ausströmende Atmungsluft hindurchgehen muß. Die beiden Stirnflächen des Aufzuchtapparates sind ebenfalls aus Eisenblech gearbeitet. Die hintere ist von zwei Öffnungen durchbohrt. Die untere dient zur Einführung der Atmungsluft, an der oberen ist ein mit Wasser gefülltes Manometer angeschlossen, um ständig den Innendruck des Versuchsraumes kontrollieren zu können. An der vorderen Stirnwand befindet sich oben eine Öffnung für den Luftaustritt, von der ein mit Hahn verschließbares Metallrohr zum Gasometer hinführt. In passender Arbeitshöhe ist in den unteren Teil der gleichen Wand der eigentliche Eingang zu dem Tierraum *E* angebracht. Derselbe besteht aus einem soliden Autoklaven mit zwei Eingangstüren. Die eine *A* öffnet sich nach außen, die zweite *I* nach dem Innern. Jede kann durch sechs Flügelschrauben und Gummidichtung keimdicht verschlossen werden.

Die Heizung des Autoklaven erfolgt auf elektrischem Wege durch eine im Innern aufgestellte Heizplatte, deren Zuleitungsdraht die Wand durchsetzt und in dieser durch eine Asbeststopfbüchse abgedichtet ist. Die Heizplatte muß besonders wasserdicht gearbeitet sein, damit nicht durch die im Autoklaven beim Sterilisieren entstehenden Dämpfe die Heizspiralen zerstört werden.

Der Boden hat einen Belag aus drei leicht herausnehmbaren Lattenrosten. Die einzelnen Holzstäbe stehen 2 *mm* voneinander ab und sind nach unten scharf keilförmig verjüngt. Durch diese besondere Form der Stäbe wird erreicht, daß jede Masse, die durch den Zwischenspalt nach unten durchdringt, glatt abläuft und nicht hängen bleiben und eintrocknen kann. Der untere Boden ist ein abschraubbarer Eisenblechtrichter mit weiter Ausflußöffnung. Das Ausflußrohr ragt tief in ein mit Paraffinöl gefülltes Trichtergefäß *g* hinein, welches auf einem Dreifuß untergestellt und mit einem Abflußhahn versehen ist.

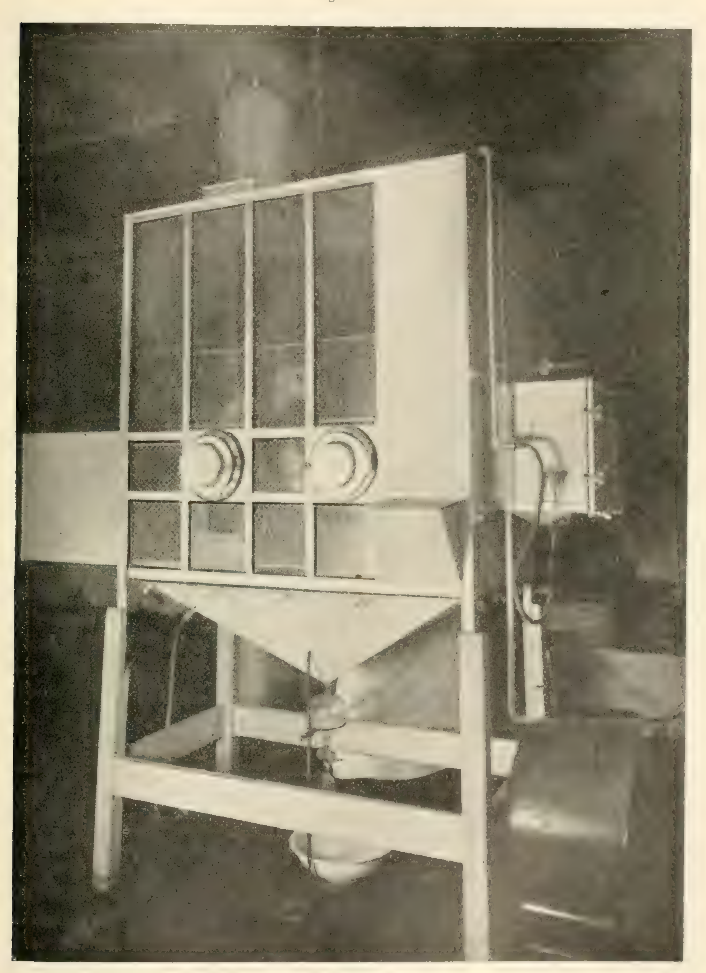
Die Fäzes der Versuchstiere bleiben fast vollständig auf dem Lattenrost zurück und werden jeweils, sobald sie bemerkt werden, in kleine Glasfläschchen mit Korkverschluß gesammelt. Der Harn fließt durch den Trichter ab und sammelt sich vermöge seines höheren spezifischen Gewichtes unter dem Paraffinöl an; aus diesem wird er zweimal täglich abgelassen. Will man aus irgend einem Grunde die Berührung des Harnes mit dem Paraffinöl vermeiden, so fällt es, wenigstens bei dem von mir benutzten Versuchstiere (Ziege), nicht schwer, den Harn direkt in einem Gefäß aufzufangen, da der Harnabsatz regelmäßig sofort nach der Fütterung zu erfolgen pflegt. Das Auffangen der Hauptharnmenge unter Öl hat einen besonderen Zweck: man muß auf jede Weise zu vermeiden suchen, daß im Innern des Versuchsraumes die Feuchtigkeit der Luft einen höheren Grad erreicht, weil sonst gar leicht Kondenswasserbildung auftritt, wodurch das Haarkleid der Tiere durchfeuchtet wird. Wahrscheinlich bedingt ein solches Feuchtwerden großen Wärmeverlust, jedenfalls stellt es, wie die Erfahrung lehrt, eine Gefahr für das Leben der Versuchstiere dar. Diese Beobachtung stimmt mit der Erfahrung bei der Aufzucht von Jungtieren im Freien überein: Kälte, Hitze, Durst und Hunger werden viel besser vertragen als eine gründliche Durchnässung. Fängt man den Harn ständig unter Paraffinöl auf, so ist natürlich eine Verdunstung ausgeschlossen, und außerdem bekommt man ein zuverlässiges Maß bei der Bestimmung der täglichen Harnmenge.

Um eine Zertrümmerung der Fensterscheiben bei unruhigen Versuchstieren zu verhüten, sind alle Scheiben von innen her durch vorgesetztes verzinktes Drahtgeflecht gesichert (cf. Fig. 104). Alle Instrumente, die im Innern gebraucht werden, sind in Blechbüchsen untergebracht, die auf einer Etagere (in der Figur nicht sichtbar) aufgestellt werden.

Eine besondere Aufmerksamkeit erfordert die ständige Versorgung der Versuchstiere mit keimfreier Luft und Wärme. Kleinere Luftmengen lassen sich sehr leicht, schon durch ein steriles dichtes Wattepolster, entkeimen; will man aber größere Luftmassen, in unserem Falle 1—1½ cm^3 pro Stunde wochenlang keimfrei machen, so muß man kompliziertere Vorrichtungen wählen, ein steriles Wattepolster wird schon in wenigen Tagen von Luftkeimen durchsetzt. Um der Hygiene der Tierhaltung zu genügen, mußte aber die Luft nicht nur keimfrei, sondern gleichzeitig auch möglichst trocken, kohlensäurearm und mit gleichmäßiger Wärme geliefert werden.

Nach vielen Fehlschlägen hat sich mir folgende Anordnung als zweckmäßig erwiesen:

Fig. 104.



Photographie eines keimfreien fünf Wochen alten Ziegenlammes im Aufzuchtraum.

Die Luft wird in einer Kolbenluftpumpe *Pp* mittelst eines halbpferdigen Motors in einem von dem Versuchsraum (wegen des ständigen

Geräusches möglichst entfernten Nebenraum in Bewegung gesetzt. Motor und Pumpe müssen ohne Unterbrechung mindestens 6 Wochen in Tätigkeit sein können. Diese Anforderung wird gewöhnlich selbst von Fachleuten unterschätzt; fast alle im Gebrauch befindlichen Motore und Pumpen leisten nur stundenweise Arbeit und zwischendurch sind immer wieder Pausen eingeschoben, in denen die Maschine verkühlen und in denen kleinere Reparaturen, Schmieren, Reinigen usw. vorgenommen werden können; alle Pausen fallen im Versuch weg und man sieht mit Verwunderung, wie sonst brauchbare Maschinen dabei versagen. Als Pumpe wählte ich wegen ihrer Leistungsfähigkeit und soliden Bauart die Kompressionspumpe einer Ammoniakeismaschine. Diese ist imstande, pro Stunde 10 m³ bei einem Gegendruck bis zu 20 Atm. zu fördern. Die Druckleistung benötigte ich, um die beträchtlichen Reibungen zu überwinden, die in den Wattepolstern gegeben sind, welche die Atmungsluft an verschiedenen Stellen passieren muß; die Menge bis zu 10 *cm*³ war erforderlich während der Einführung des Versuchstieres, wie ich unten noch ausführen werde.

Der Eintritt der Luft in das Pumpensystem erfolgt durch ein großes Wattefilter *S*, welches zwischen zwei Drahtgittern in dem Einsaugtrichter angebracht ist. Hier werden gröbere Staubpartikelchen zurückbehalten. Die Luft passiert dann die Pumpe und gelangt durch ein möglichst lang zu wählendes Steigrohr zum Luftkessel *W*, in dem sie mit einem Rohr bis zum Boden herabgeleitet wird und unmittelbar über ihm erst zum Ausströmen gelangt. Der Austritt der Luft aus dem Kessel erfolgt durch ein mit Manometer (*a*) versehenes Rohr, welches an einem Tubus des Kesseldeckels angeschraubt ist. Das lange Steigrohr und die besondere Art der Durchführung im Kessel sind zweckmäßig, weil die Luftpumpe gut in Öl gehalten werden muß und die Preßluft infolgedessen Ölstaub mit sich führt, dem so zum Absetzen Gelegenheit gegeben wird. Der Kessel dient als Luftreservoir und gleichzeitig der Druckeinstellung; diese wird durch ein Sicherheitsventil *D* betätigt. Während des Versuches hielt ich dieses Ventil gewöhnlich auf einem Druck von einer halben Atmosphäre, nur bei der Einführung des Tieres (cf. unten) mußte es auf höheren Druck eingestellt werden.

Nach dem Luftkessel durchläuft die Luft das Gasometer *U* und gelangt jetzt zur Sterilisationsvorrichtung. Diese besteht zunächst aus einem 50 *cm* langen und 5 *cm* im Durchmesser haltenden dicht gestopften Wattepolster *F*, dann muß die Luft durch das mit konzentrierter Schwefelsäure halb gefüllte Gefäß *T* hindurch. Da am Boden des Gefäßes eine feinlöcherige Siebplatte eingelassen ist, so kann die Luft nur in kleinsten Bläschen durch die Schwefelsäure hindurch. Sie gibt hierbei beträchtliche Mengen organischer Substanzen und den größten Teil ihrer Feuchtigkeit ab, wie aus der Zunahme der Schwefelsäuremenge und Bräunung derselben bald zu erkennen ist. Obwohl an dem Schwefelsäuregefäß eine Schäumkugel angebracht ist, läßt sich doch nicht vermeiden, daß Schwefelsäure-

teilchen mitgerissen werden. Um diese zurückzuhalten, ist in den weiteren Weg der Luft ein Auffangegefäß *K*, ein 30 *cm* langes und 5 *cm* dickes Wattepolster *F*, eine U-förmig gebogene, mit Stangen von Kali causticum beschickte Röhre *M* und ein zweites Auffangegefäß *N* eingeschaltet. Von *N* gelangt die Luft zur elektrischen Heizung *H*, ihre Heizspirale befindet sich im Innern einer keimdicht geschlossenen Kupferröhre mit äußerer Asbestisolierung. An einem Thermometer *O* kann man die von der Luft erreichte Temperatur ablesen. Die Kraft zur Heizung liefert die Starkstromleitung; ein Widerstand *H* gestattet die Regulierung. Die elektrische Erwärmung erfüllt einen doppelten Zweck: sie soll für sich allein zur Sterilisation der Luft ausreichen. Ich habe deswegen die Erhitzung stets auf mindestens 160° getrieben; sie soll aber auch die Luft auf eine geeignete Temperatur zur Erwärmung des Versuchsraumes bringen, die natürlich 20° C nicht viel übersteigen darf. Beide Forderungen lassen sich scheinbar nicht gut miteinander vereinigen, und doch geht es sehr wohl, wenn man berücksichtigt, daß die Luft nur ein geringes Wärmefassungsvermögen besitzt und der Überschuß an Wärme, den sie im Heizkörper aufnimmt, bei entsprechender Länge der Leitung *R* und Variation der diese umgebenden Asbestisolierung sehr wohl beliebig herabgesetzt werden kann. Durch *R* gelangt die Luft in den Tierraum, durchströmt diesen schräg von unten nach oben und verläßt ihn bei *E*. Die Atmungsluft wird auf ihrem Wege zweimal gemessen; dieses ist notwendig, um aus der Differenz der beiden Uhren sofort eine Undichtigkeit an der Leitung oder an dem Versuchsraum erkennen zu können. Ich schreibe den sterilen Wattefiltern nur eine geringe Bedeutung für die Entkeimung der Luft zu, sie sollen nur gröbere Partikel Staub, Öl und Schwefelsäuredampf zurückhalten und dadurch das Schwefelsäuregefäß und ebenso die elektrische Heizanlage nach Möglichkeit vor Verunreinigung schützen. Die Kali causticum-Stangen sollen allenfalls noch mitgerissene Schwefelsäure neutralisieren und auch den Kohlensäuregehalt der Luft verringern. Die Schwefelsäurewaschung und ebenso die elektrische Erhitzung genügen jede für sich allein, die Luft sicher zu entkeimen. Die Luft im Innern des Apparates muß während des Versuches ständig einen Überdruck von 10—15 *cm* Wasserhöhe aufweisen. Dieser Überdruck ist sehr wichtig für die Erhaltung der Sterilität während des Versuches. Es ist auch bei der sorgfältigsten Ausführung des Apparatebaues nicht zu vermeiden, daß bei der sich über Wochen erstreckenden Versuchsdauer irgendwo eine kleine Undichtigkeit auftritt. Stellt sich eine solche ein, so strömt an dieser Stelle bei innerem Überdruck ständig Luft nach außen und ein Eindringen von Luft und von Luftkeimen erscheint ausgeschlossen; dazu wird jede Undichtigkeit bald erkannt und kann entsprechend behoben werden. Bei dem inneren Luftüberdruck läßt sich natürlich nicht vermeiden, daß dieser auch auf den keimdicht eingelassenen Handschuhen lastet; der absolute Druck ist ja nun auf den Quadratzentimeter gering (10 *g*), aber die Handschuhe besitzen infolge ihrer Länge und Weite eine Oberfläche von ungefähr 1/2 m^2. Die

Handschuhe würden also eine starke Dehnung erfahren, welche das Gummi nicht lange zu ertragen vermag; auch würde das Einfassen in die Handschuhe dadurch sehr erschwert. Um diesem Übelstand vorzubeugen, habe ich in dem Innern des Kastens (siehe Fig. 102 links unten) von oben herabklappbare luftdicht schließende Türen anbringen lassen, die den Handschuh außer Gebrauch vor der Einwirkung des Luftdruckes schützen und auch gleichzeitig verhüten, daß das Versuchstier die Handschuhe benagt.

Die Luftmenge, welche dem Innenraum in der Zeiteinheit als Atmungsluft zugeführt wird, dürfte dem Physiologen reichlich groß erscheinen, nichtsdestoweniger ist sie empfehlenswert; denn einmal werden die Atmungsbedingungen für das Tier dadurch zweifellos günstiger, und zweitens wirkt die große Luftmenge stark austrocknend; man kann diese Trockenwirkung besonders deutlich daran erkennen, daß ein Handtuch, das man etwa zum Aufwischen von Bodenfeuchtigkeit benutzt hat und das dann in den Kasten aufgehangen wurde, innerhalb einer halben Stunde getrocknet ist. Trockenheit der Luft ist aber, wie schon oben erwähnt, für das Wohlbefinden des Tieres, das übrigens ja im wesentlichen mit Flüssigkeit ernährt wird und darum unter der Trockenheit der Luft nicht leidet, von der größten Bedeutung; wahrscheinlich begünstigt sie direkt die Nahrungsaufnahme. Die Trockenheit der Luft ist auch ein wichtiges Moment für die Erhaltung der Sterilität im Versuchsraum. Sollte durch einen unglücklichen Zufall irgend ein Keim in das Innere gelangen, so kann er nur dann den Versuch stören, wenn er dazu noch ins Innere des Tieres kommt und dort Vermehrungsbedingungen findet, denn außerhalb des letzteren ist alles trocken und ein Wachstum ausgeschlossen. Da die Ausrützung der Luftleitung von *F* bis *N* während des Versuches wiederholt einer Erneuerung bedarf, die Luftzufuhr aber natürlich nur kurze Zeit unterbrochen werden kann, so ist sie in diesem Teil nebeneinander doppelt ausgeführt. Die Sterilität des Versuchsraumes ist endlich auch dadurch unterstützt, daß er mit einer keimtödenden Farbe (Vitralin von *Rosenzweig* und *Baumann*, Cassel) gestrichen ist. Diese Farbe ist sehr haltbar und entwickelt eine beachtenswerte desinfizierbare Wirkung gegen aufkommende Keime.

Vorbereitung des Aufzuchtraumes. Der in allen Teilen auf Dichtigkeit und gutes Funktionieren geprüfte Aufzuchtraum muß zur Entkeimung so weit auseinander genommen werden, daß er gut zugänglich ist. Die gesamte Innenfläche, Wände, Decke, Fußbodenbelag, Auffangtrichter und Autoklav werden mit Wasser und Seife und darauf mit 1‰iger Sublimatlösung gründlich ausgewaschen. Darauf wird die äußere Autoklaventür geschlossen, ebenso alle Rohrleitungen und auf einer Blechpfanne im Innern eine reichliche Menge kristallinischen Schwefels (mit Spiritus benetzt) verbrannt. Am folgenden Tage wird, nach Entfernung der Pfanne, von dem Bodenstutzen aus mit einem Berolina-Apparat eine auf die 10fache Raumgröße berechnete Formalinisierung durchgeführt, und während diese im Gange ist, für eine halbe Stunde alle Rohrverbindungen

nach dem Aufzuchtraum geöffnet, damit auch die Aus- und Eingänge gründlich desinfiziert werden. Unter der Einwirkung der Formalindämpfe bleibt dann der Innenraum bis zum zweiten Tage stehen. Mittlerweile werden die Luftsterilisiereinrichtungen entsprechend dem Material verschiedenartig sterilisiert: Watte und Glasteile und die elektrische Heizvorrichtung trocknen bei 150°, Gummischläuche und Gummipfropfen durch Einlegen in 1%igen Sublimatalkohol. Am dritten Tage bindet man die Formalindämpfe durch Einleiten von Ammoniak, setzt das sterilisierte und mit entkeimtem Paraffinum liquidum gefüllte Harnauffanggefäß unter, schließt unter großer Vorsicht die Luftsterilisationsvorrichtungen zusammen, montiert die zweite Gasuhr und das Wassermanometer *C* und setzt nunmehr die Luftpumpe in Gang. Um eine vollständige Trocknung des Innenraumes und Beseitigung des von der Sterilisierung verbliebenen üblen Geruches im Innern zu erreichen, muß man wenigstens drei Tage lang Luft durch den Apparat pumpen. Während dieser Zeit prüft man auch bakteriologisch auf Keimfreiheit, indem man im Innern auf den Bodenbelag an verschiedenen Stellen Petrischalen offen mit Agar und Bouillon aufstellt. Treten auf diesen Nährböden Bakterien auf, so muß die gesamte Sterilisation wiederholt und dabei eventuelle Fehlerquellen ausgeschaltet werden.

Vorbereitung des Operationsraumes und des Operationstieres. Die Operation muß unmittelbar vor dem Aufzuchtapparat ausgeführt werden, damit das Junge auf kürzestem Wege durch den Vorraumautoklaven in das Innere befördert werden kann. Für die Operation sind wenigstens 5 Personen erforderlich: ein Operateur, ein Assistent, der auch die bereitliegenden Instrumente reicht, ein Narkotiseur, eine Person, die in die Handschuhe eingeht und das Junge von innen her in Empfang nimmt, eine fünfte zur Bedienung des Apparates. Mit der Anzahl der Personen im Laboratorium, in dem der Apparat Aufstellung gefunden hat, steigt natürlich die Gefahr der Luftinfektion, welche in unserem Falle vollständig ausgeschaltet werden muß, erheblich. Ich habe diese auf folgende Weise zu paralysieren gesucht und diese Absicht auch erreicht. Das ganze Laboratorium wird gründlich formalinisiert, Boden, Wände und Einrichtung mit 2%iger Lysollösung abgewaschen; der Operationstisch — ich benütze dazu den Tisch zur Kälbervakzinierung — wird an den Vorraum *V*, der wie erwähnt, den Zugang zum Inneren darstellt, herangeschoben und mit Verbandgaze darüber ein Zelt aufgebaut, in welches die Vorraumtür hineinragt. In dem Gazezelt steht der Tisch, der Operateur, der Assistent und die Instrumententische. Der Kopf des zu operierenden Muttertieres ragt durch einen Schlitz an der freien Stirnwand des Operationszeltes in den Hauptraum, so daß also der Narkotiseur außerhalb des Zeltes sitzt.

Das Tier wird am Tage vor der Operation mit 2%iger warmer Lysollösung am ganzen Körper gereinigt, das Operationsfeld geschoren und rasiert. Bis zur Operation ist die Operationsstelle mit einem desinfizierenden Verbande bedeckt; ich benützte dazu den Boluspastenverband nach *Liermann*. Unmittelbar vor der Operation wird die ganze Körperwaschung

wiederholt. Die Operation erfolgt nach chirurgischen Grundsätzen. Sobald das Peritoneum eröffnet ist, wird das Innere des Operationszeltes unter Spray von Wasserstoffsuperoxyd gesetzt und hiermit fortgefahren, bis das Junge in den Tierraum eingebracht ist. Während der Einführung des Jungen wird die Luftpumpe auf ihre Höchstleistung eingestellt, damit für die kurze Zeit, in der beide Vorraumtüren gleichzeitig geöffnet sein müssen, ein reichlicher Luftstrom von innen nach außen dringt und Außenluft mit in ihr etwa enthaltenen Keimen nicht eindringen kann. Sobald das Junge in den Tierraum gereicht und dort in Empfang genommen worden ist, wird der Vorraum verschraubt und nun die Operation des Muttertieres, die bis dahin zur Erzielung eines möglichst lebensfrischen Jungtieres aufs äußerste beschleunigt wurde, in Ruhe zu Ende geführt. Das Muttertier verträgt den Eingriff sehr gut, die Milchsekretion setzt zur natürlichen Zeit ein, die Ergiebigkeit ist normal. Das Junge wird gleich nach der Geburt mit sterilen Handtüchern trocken gerieben und erhält nach 6 Stunden die erste Nahrung. Diese nimmt es gewöhnlich willig aus der Saugflasche. Die Milchnahrung wird auf 35° vorgewärmt.

Die Einführung der sterilen Nahrung und die Entfernung von Instrumenten und Materialien aus dem Innenraum muß jeweils durch den Vorraum erfolgen. Die Technik ist sehr einfach und aus dem früher Gesagten ohne weiteres verständlich. Da das Beschicken des Vorraumes, das Sterilisieren und Wiedererkalten des Inhaltes immer mehrere Stunden in Anspruch nimmt, so kann man pro Tag gut nur einmal ein- und ausführen und muß sich daher im voraus das Nötige genau überlegen, wenn anders man nicht bezüglich Fütterung usw. in Schwierigkeiten geraten will.

Nicht vergessen möchte ich hervorzuheben, daß die Bedienung des Apparates unerwartet große Anforderungen an Arbeitsleistung und Ausdauer stellt. Als ich bei den ersten Untersuchern auf diesem Gebiete, *Nutall* und *Thierfelder*, las, daß sie Versuche wegen Erschöpfung der Arbeitskraft hätten aufgeben müssen, erschien mir dieses zunächst verwunderlich; jetzt, nachdem ich mich selbst damit befasse, ist es mir sehr wohl verständlich. Die ersten 8—10 Tage muß Tag und Nacht eine Wache bei dem Apparat sein. Dies ist erforderlich, um alles erst in den erwünschten gleichmäßigen Gang zu bringen. Die Fütterung muß bei den immerhin lebensschwachen Kaiserschnittieren bei Tage alle 3 Stunden erfolgen, nachts kann man von 12—6 Uhr eine Pause eintreten lassen. Die Fäzes müssen sofort nach dem Absatz entfernt werden, weil bei der Unruhe des Tieres ein quantitatives Aufsammeln sonst unmöglich ist und ebenso die Reinhaltung des Innenraumes ausgeschlossen erscheint. Es ist daher eine Hilfskraft zur Bedienung vollständig in Anspruch genommen und für alle komplizierteren Maßnahmen noch eine Assistenz erforderlich. Berücksichtigt man dazu noch, daß die Versuche sich über längere Zeit, mindestens 4 Wochen, erstrecken müssen und leicht durch einen unglücklichen Zufall der Erfolg der gesamten Arbeit vernichtet werden kann, so darf man wohl sagen, daß viel Lust und Liebe zur Sache und ein gutes Maß Zähig-

keit vorhanden sein müssen, um Erfolge zu erzielen. Sind diese aber vorhanden, so arbeitet man sich sehr rasch ein und wird durch die Freude am Gelingen reichlich belohnt. Botanik, Landwirtschaft und Technologie haben durch ihre Forschungen über nützliche und schädliche apathogene Spaltpilze praktisch außerordentlich wichtige Ergebnisse gezeitigt und ihre Fortschritte in zielbewußter Weise entwickelt; es ist wünschenswert, daß endlich auch die medizinischen Wissenschaften, Bakteriologie, physiologische Chemie, Diätetik und Therapie aus dem Studium der normalen Bakterienflora im Organismus, besonders der Darmflora, zweifellos zu erwartenden Vorteil ziehen; die Möglichkeit der exakten Forschung in dieser Richtung ist durch die Züchtung keimfreier Tiere gegeben.

Ergänzungen zur „Allgemeinen chemischen Laboratoriumstechnik".

(Bd. I. S. 1—175.)

2. Hälfte.[1])

Von **Richard Kempf**, Berlin-Dahlem.

Weitere Nachträge zum sechsten Kapitel („Trennen und Reinigen").

IV. Trennen auf Grund verschiedener Löslichkeit.

(Vgl. Bd. I. S. 175—197.)

1. Extrahieren von leicht flüchtigen Stoffen aus festen Körpern.

Die hierher gehörigen Trennungsmethoden spielen hauptsächlich bei der Gewinnung ätherischer Öle aus vegetabilischen Stoffen eine wichtige Rolle und sind daher bereits an anderer Stelle eingehend geschildert worden (vgl. dieses Handb., Bd. II. S. 994 ff.). Diese „pneumatischen" Methoden gründen sich auf den verhältnismäßig hohen Dampfdruck mancher ätherischer Öle, namentlich der pflanzlichen Riechstoffe. Als Absorptionsmittel für die abdunstenden Dämpfe dienen entweder feste Körper (z. B. Fett) oder Flüssigkeiten (z. B. Äther). In der Riechstoffindustrie werden diese Verfahren unter der Bezeichnung „Enfleurage" zur Gewinnung zarter Blumendüfte angewendet.[2])

2. Extrahieren von Flüssigkeiten.

(Vgl. Bd. I. S. 175—181.)

Handelt es sich um die Extraktion nicht flüchtiger Stoffe aus einer Lösung, die sich — nötigenfalls im Vakuum — unzersetzt eindampfen läßt, so ist es häufig vorteilhafter, die Lösung zunächst zur Trockene zu dampfen und den Rückstand — eventuell mit Sand und wasserfreiem Natriumsulfat innig verrieben — im Soxhlet (siehe unten, S. 344 ff.) zu extrahieren.[3])

[1]) Die erste Hälfte der Ergänzungen, das erste bis sechste Kapitel, III. Abschnitt einschließlich umfassend, befindet sich in diesem Handb. Bd. VI. S. 626—770.

[2]) Siehe z. B.: *A. Hesse*, Verfahren zur Gewinnung von Riechstoffen aus Pflanzenteilen durch Maceration oder Enfleurage, D. R.-P. 266.876; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 644 (1913).

[3]) Vgl. z. B.: *A. Bellet*, Neue Methode zur Bestimmung der Milchsäure. Bull. Soc. chim. [4]. T. **13**. p. 565 (1913); Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **27**, Ref. S. 16 (1914).

a) Ausschütteln im Scheidetrichter (vgl. S. 175—178).

α) Lösungsmittel.

Als Extraktionsmittel verwendet man bekanntlich meistens leicht flüchtige Flüssigkeiten, wie z. B. Äther, und erhält dann das Extraktionsgut im Rückstand beim Abdestillieren der Lösung. In manchen Fällen jedoch, wenn es sich um die Gewinnung sehr leicht flüchtiger Stoffe, z. B. ätherischer Öle, handelt, empfiehlt es sich, umgekehrt zu verfahren: man wendet ein sehr schwer flüchtiges Lösungsmittel an, z. B. Olivenöl, und erhält dann bei der folgenden Aufarbeitung der Lösung den gesuchten Körper im Vorlauf des Destillates, während das Solvens quantitativ im Fraktionierkolben zurückbleibt (vgl. darüber dieses Handb., Bd. II, S. 991). Der springende Punkt bei der Wahl des Extraktionsmittels ist eben nur, daß dieses einen wesentlich anderen – höheren oder niedrigeren – Dampfdruck aufweist als der zu extrahierende Stoff.

An Stelle von Äther ist ferner für manche Extraktionen, z. B. von Lezithin aus Eigelb, häufig ein Gemisch von Alkohol und Äther vorzuziehen.[1]) Jedoch ist hierbei zu beachten, daß Alkohol auf starke organische Säuren veresternd (vgl. Bd. IV, S. 1457) und auf manche Phenole veräthernd (vgl. Bd. IV, S. 1332) wirken kann.

Die Eigenschaft des Äthers, Salz- und Salpetersäure zu lösen, ist bei Extraktionen mit Äther stets im Auge zu behalten. Die geringen Mengen, die von diesen Säuren mit in den ätherischen Auszug übergehen, können gelegentlich beim Eindampfen sehr nachteilig auf das Extrakt wirken. Über eine lockere Verbindung zwischen Äther und Salpetersäure siehe weiter unten (S. 361).

In der Technik benutzt man häufig statt des Äthers den billigeren Petroläther als Ausschüttelungsmittel. Bei der Milchfettbestimmung nach *Gottlieb-Röse* wird zum Ausschütteln des Fettes eine Mischung von Äther und Petroläther angewendet.[2])

Um Holzmasse von ihren harzigen Bestandteilen zu befreien, extrahiert man nach *Bashlin*[3]) am besten mit einem Gemisch aus Terpentin und Benzin in der Wärme.

An Stelle des leicht entzündlichen Benzins verwendet man häufig besser, wie es z. B. in der Ceresinindustrie geschieht[4]), das nicht feuergefährliche Trichlor-äthylen (genannt „Tri") und an Stelle des ebenfalls ziemlich leicht entzündlichen Benzols, Toluols oder dgl. Tetrachlor-

---

[1]) Siehe z. B. *R. Cohn*, Über das Vorkommen von Lezithin im Wein. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 985 (1913).

[2]) Vgl. z. B.: *E. Richter*, Neuer Apparat zur Milchfettbestimmung nach *Gottlieb-Röse*, Chem.-Zeitg. Bd. **30**, 531 (1906).

[3]) *W. M. Bashlin*, Extraktion von Harzen und anderen Nebenprodukten aus Holz. V. St. Amer. Pat.; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 523 (1913).

[4]) *B. Lach*, Über den Stand der Ceresinindustrie. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 573 (1913).

Kohlenstoff (genannt „Tetra")[1]. Auch in der Industrie der Fettextraktion werden wohl in dem Kampf der gechlorten Kohlenwasserstoffe mit dem von alters her gebrauchten Benzin die ersteren siegreich bleiben.[2]

Über heftige Explosionen des Destillationsrückstandes bei Extraktionen mit Äther ist auch wieder neuerdings berichtet worden.[3]

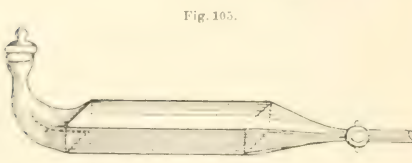
Als Lösungsmittel für Indigo zur quantitativen Extraktion von Rohindigo im Soxhlet dient Chinolin[4] (*Schaelder*sche Extraktionsmethode).

Im übrigen ist eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten organischen Lösungsmittel und ihrer Eigenschaften im folgenden Kapitel („Umkristallisieren") gegeben (vgl. dieses Handb., Bd. I, S. 187 ff. und unten, S. 358 ff.).

β) *Scheidetrichter (Schütteltrichter).*

Eine außerordentlich große Anzahl neuer Vorschläge betrifft die Form und konstruktive Ausgestaltung des Scheidetrichters. Von mehreren Seiten zugleich: von *Schütte*[5]) und *Parker*[6]) wurde eine flache Form des Schüttelraumes vorgeschlagen.

Fig. 105.



Scheideflasche nach *Schütte*.

Die Scheideflasche nach *Schütte* zeigt die nebenstehende Abbildung (Fig. 105). Während der Extraktion wird der Apparat in horizontaler Richtung, also liegend, eventuell mit Hilfe einer maschinell schwach bewegten Platte, leise geschüttelt und nur zum Ablassen des Inhalts senkrecht gestellt. Da sich die Flüssigkeiten an einer etwa 10mal größeren Grenzfläche als in einem gewöhnlichen Kugelscheidetrichter gleichen Fassungsvermögens gegenseitig berühren, vollzieht sich die Extraktion auf dem Wege der Diffusion sehr viel rascher als sonst, und es erübrigt sich ein heftiges Durcheinanderschütteln der Schichten. Infolgedessen wird jede Emulsions- und Schaumbildung vermieden. Der Apparat eignet sich daher vorzüglich zur Extraktion solcher Flüssigkeiten, die beim Ausschütteln in den gewöhnlichen Scheide-

[1]) Siehe z. B.: *Margosches*, Tetrachlorkohlenstoff als Lösungs- und Extraktionsmittel. Stuttgart (Enke) 1905. — *M. J. M. Bonffort*, Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff für die Behandlung von Kautschuk. Franz. Pat. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 211 (1913).

[2]) Vgl.: *G. Hefter*, Fortschritte der Öl- und Fettindustrie im Jahre 1909. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 837 (1910).

[3]) Siehe z. B.: *W. Kleemann*, Über Ätherexplosionen. Chem.-Zeitg. Bd. **26**, S. 385 (1912). — *G. Kaßner*, Beitrag zur Kenntnis des Äthers. Arch. d. Pharm. Bd. **250**, S. 436 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 566 (1912).

[4]) *R. Glaser*, Über Neuerungen in der Indigoanalyse. Österr. Chemiker-Zeitg. Bd. 2, S. 321 (1899); Chem. Zentralbl. 1899, Bd. II, S. 978.

[5]) *Schütte*, Die Scheideflasche als Ersatz des Kugelscheidetrichters. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 332 (1911).

[6]) *C. E. Parker*, Ein neuer Scheidetrichter. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **35**, p. 295 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 353 (1913).

trichtern stark zur Emulsionsbildung neigen, z. B. zum Ausschütteln von Bier, Wein usw. zwecks Nachweises von Salizylsäure und Benzoësäure, kann aber natürlich auch in allen anderen Fällen, wo starkes Schütteln angängig ist, gebraucht werden. In einem quantitativen Probeversuch wurden 50 cm^3 Bier, dem 25 *mg* Salizylsäure zugesetzt war, zweimal mit je 50 cm^3 Chloroform 2 Stunden hindurch extrahiert. Unter Vermeidung jeglichen Schüttelns wurde lediglich durch Verschieben der Flasche auf der Unterlage von Zeit zu Zeit eine Verschiebung der Flüssigkeitsschichten gegeneinander bewirkt. Die quantitative Bestimmung der Salizylsäure in den Chloroformextrakten ergab die Anwesenheit von 24·6 *mg*. Hiermit ist bewiesen, daß mit Hilfe des Apparates quantitative Extraktionen auch ohne heftiges Schütteln in begrenzter Zeit möglich sind.

Demselben Zweck: Vermeidung von Emulsionsbildung dient der von *Meeker*[1]) angegebene Extraktionsapparat. Das Flüssigkeitsgemisch befindet sich in einem zylindrischen Scheidetrichter. Ein Rührer taucht bis in die unterste Flüssigkeitsschicht und ein in entgegengesetzter Richtung sich bewegender Rührer in die obere Flüssigkeit. Durch einen Motor werden die Rührer betrieben. Wie Versuche beim Ausschütteln von Hydrastin, Hyoscyamin, Sanguinarin, Strychnin usw. ergaben, wird auf diese Weise nicht nur die Emulsionsbildung verhindert, sondern die Extraktion ist auch vollständiger als bei den bisherigen Anordnungen. Es genügt in der Regel 10 Minuten langes Rühren bei einer Geschwindigkeit von 100 Umdrehungen in der Minute.

Ebenfalls einen abgeflachten Scheidetrichter, den man auf dem Arbeitsplatz hinlegen und auch auf dem Wasserbade erwärmen kann, schlug *Spaeth*[2]) vor. In dem Ablaßhahn dieser Vorrichtung befindet sich ferner eine Höhlung, die — etwa 0·5 cm^3 fassend — mit dem Schüttelraum kommuniziert und zur Aufnahme etwa abgeschiedener Sedimente dient. Dreht man den Hahn, so wird der Inhalt der Vertiefung von dem des Schüttelraumes abgeschlossen und kann so von dem übrigen Lösungsgemisch leicht getrennt werden. — Der hahnlose Scheidekolben von *Wieder*[3]) verträgt ebenfalls Erhitzung.

Um nach dem Ablassen der unteren Flüssigkeit die obere ebenfalls unten ablassen zu können, ohne sie mit den im Hahnrohr verbleibenden Resten der schwereren Flüssigkeit zu verunreinigen, wurden von *Spaeth*[4]) und von *Reik*[5]) Scheidetrichter mit doppelt durchbohrtem Hahn und getrennten Ablaßröhren vorgeschlagen.

---

[1]) *G. H. Meeker*, Verhütung von Emulsionen bei Extraktion mit nicht mischbaren Lösungsmitteln. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1190 (1912).

[2]) *E. Spaeth*, Über einen neuen Apparat zum Abscheiden von Trubungen und zum Ausschütteln von Flüssigkeiten. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **26**, S. 304 (1913).

[3]) *R. Wieder*, Petroleum. Bd. **8**, S. 1450 (1913).

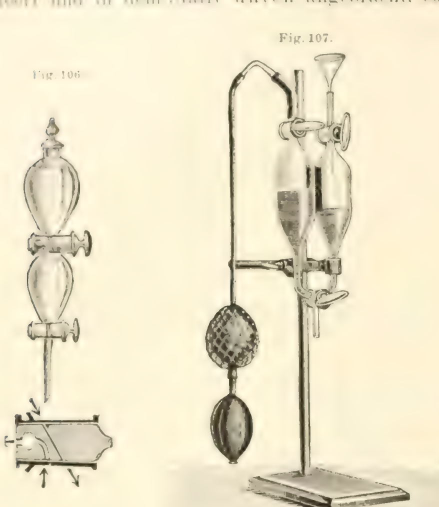
[4]) *E. Spaeth*, Scheidetrichter für forensisch-chemische und andere Zwecke. Zeitschrift f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **1898**, S. 96; Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 761.

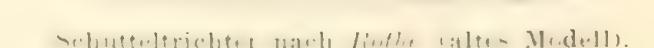
[5]) *R. Reik*, Scheidetrichter für forensisch-chemische und andere Zwecke. Ebenda **1898**, S. 400; Chem. Zentralbl. 1898, II, S. 243.

Ist eine Lösung öfters hintereinander auszuschütteln, so empfiehlt es sich — namentlich bei quantitativen Extraktionen —, in einem Stativ zwei Schütteltrichter derart übereinander anzubringen, daß der Stiel des oberen Trichters in den Hals des unteren hineinragt.[1] Man schüttelt zunächst wie gewöhnlich in dem oberen Scheidetrichter aus, läßt dann die extrahierte untere Schicht direkt in den zweiten Trichter ab und schüttelt nun in diesem mit frischem Extraktionsmittel aus. Inzwischen hat man den ersten Trichter entleert und in dem Stativ unten angebracht, so daß

Fig. 106.

Fig. 107.





Schütteltrichter nach [illegible].

Schütteltrichter nach *Rothe* (altes Modell).

Fig. 107 a.



Schütteltrichter nach *Rothe* (neues Modell).

die zweimal ausgeschüttelte Flüssigkeit nun wieder in ihn zurückgelangt, worauf nach der dritten Ausschüttelung das Spiel von neuem beginnt. Man erspart auf diese Weise ein Gefäß zum Auffangen der abgelassenen unteren Schicht und das lästige, eventuell mit Verlusten verknüpfte Umgießen aus diesem Gefäß in den Scheidetrichter zurück.

Denselben Zweck verfolgen eine Reihe von Konstruktionen, bei denen ein Paar miteinander verbundener Extraktionsräume einmal unter sich kommunizieren können, dann aber auch jeder für sich nach außen zu entleeren ist. Derartige Schütteltrichter sind u. a. von *Schütze*[2]),

[1]) Vgl. z. B. A. A. *Blair*, The Chemical Analysis of iron. 7. Aufl. 1908, S. 210; auf S. 191 ist hier auch der praktische *Carnot*sche Scheidetrichter geschildert.

[2]) [illegible] *Schütze*, Scheide- und Ausschüttelapparat. Chem.-Ztg. Bd. 11, S. 1059 (1887); Chem. Zentralbl. 1887, S. 1365.

Posner[1]) (Fig. 106), *Rothe*[2]) (Fig. 107 und 107 *a*), *König*[3]) und *Schowalter*[4]) (Fig. 108) angegeben worden.

Der von *Bolland*[5]) vorgeschlagene Scheidetrichter (Fig. 109) erlaubt, die obere Flüssigkeitsschicht aus jeder Höhe des Trichters zu erneuern, ohne vorher die untere Schicht ablassen zu müssen. Ähnliche Apparate

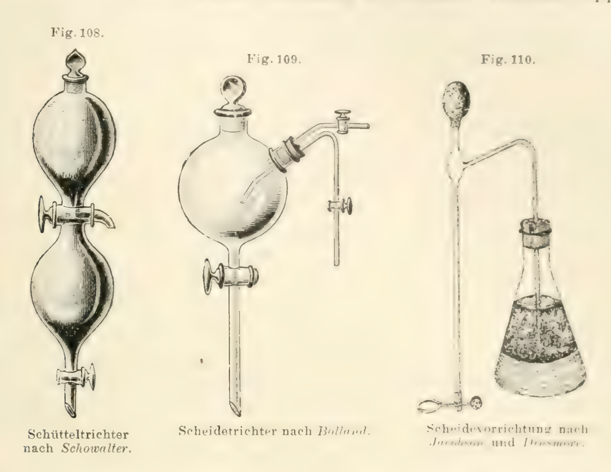


Fig. 108. Schütteltrichter nach *Schowalter*.

Fig. 109. Scheidetrichter nach *Bolland*.

Fig. 110. Scheidevorrichtung nach *Jacobson* und *Dinsmore*.

hatten schon vorher *Atkinson*[6]), sowie *Jacobson* und *Dinsmore*[7]) (Fig. 110) angegeben.

Bezüglich einer Reihe anderer Scheidevorrichtungen sei auf die Originalliteratur verwiesen.[8]) —

---

[1]) *Th. Posner*, Schütteltrichter mit Reserveraum für mehrfache Ausschüttelungen einer Flüssigkeitsmenge. Chem.-Zeitg. Bd. **22**, S. 868 (1898).

[2]) Erstmalig abgebildet in der Denkschrift zur Eröffnung des Kgl. Materialprüfungsamtes von *A. Martens* und *M. Guth*. Berlin (Jul. Springer) 1904. S. 55. — Vgl. auch *Eug. Deiß* und *H. Leysaht*, Über die Trennung von Eisen und Vanadin nach dem Ätherverfahren. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 869 (1911). — *O. Bauer* und *E. Deiß*, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. Berlin (Jul. Springer) 1912, S. 142.

[3]) *H. König*, Doppelscheidetrichter für Ätherausschüttelung. Stahl und Eisen. Bd. **30**, S. 460 (1910).

[4]) *E. Schowalter*, Scheidetrichter für quantitative Ausschüttelungen. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1180 (1911).

[5]) *A. Bolland*, Über einen neuen Scheidetrichter. Chem.-Ztg., Bd. **35**, S. 373 (1911).

[6]) *H. M. Atkinson*, Ein neuer Scheidetrichter. Chem. News, Vol. **102**, p. 308 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 65 (1911).

[7]) *C. A. Jacobson* und *S. C. Dinsmore*, Scheidevorrichtung. Amer. Chem. Journ. Vol. **44**, p. 84 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 401 (1910).

[8]) Siehe z. B. *Georg W. A. Kahlbaum*, Neuer Scheidetrichter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **32**, S. 509 (1899). — *J. Blount*, Scheidetrichter. V. St. Amer. Pat.; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 345 (1913).

γ) Theoretisches.

Von der Theorie des Extraktionsvorganges mögen einige Punkte, die praktisch wissenswert sind, hier erörtert werden. Die Gesetze, die für die Verdampfung eines in Lösung befindlichen Stoffes, d. h. für die Verteilung eines Stoffes zwischen einer gasförmigen und flüssigen Phase bestehen, lassen sich ohne weiteres auch auf die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen übertragen. Hieraus folgt z. B., daß der sogenannte Teilungskoeffizient, d. h. das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, bei gegebener Temperatur nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes konstant ist, vorausgesetzt, daß der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht besitzt. Der Stoff verteilt sich in den beiden Lösungsmitteln stets im Verhältnisse der maximalen Löslichkeiten. Sind mehrere gelöste Substanzen vorhanden, so verteilt sich jede Molekülgattung so, als ob die anderen nicht da wären (Gesetze von *Berthelot*[1] und *Nernst*[2]). So verteilt sich z. B. eine gegebene Menge Bernsteinsäure zwischen Wasser und Äther stets derart, daß die **Konzentration** der Säure im Wasser etwa 5mal größer ist als in Äther, ganz gleich, wieviel Bernsteinsäure vorhanden ist und wie groß die Volumina der beiden Lösungsmittel sind. Der Teilungskoeffizient beträgt also in diesem Falle 5, und bei Anwendung gleicher Mengen Äther und Wasser befindet sich stets 5mal so viel der Säure im Wasser als im Äther, in diesem letzteren also $^1/_6$ oder 16·7 % der im Wasser gelöst gewesenen Gesamtmenge der Säure.

Infolgedessen kann man leicht berechnen, wie oft man eine gegebene Bernsteinsäurelösung mit einer bestimmten Menge Äther ausschütteln muß, um die Säure praktisch quantitativ auszuziehen. Hat man z. B. 10 *g* Bernsteinsäure in einem Liter Wasser gelöst und schüttelt man jedesmal mit 200 *cm*³ Äther aus, so erhält man

beim 1. Ausschütteln:	$\frac{10}{6 \times 5} = 0·33\,g$		$= 3·3\,\%$	der angewandten Menge
„ 2. „ :	$\frac{9·67}{6 \times 5} = 0·32\,g$,	im ganzen 0·65 *g*	$= 6·5\,\%$	
„ 3. „ :	$\frac{9·35}{6 \times 5} = 0·31\,g$,	„ „ 0·96 *g*	$= 9·6\,\%$	
„ 4. „ :	$\frac{9·04}{6 \times 5} = 0·30\,g$,	„ „ 1·26 *g*	$= 12·6\,\%$	

usf.

[1] *Berthelot* und *Jungfleisch*, Sur les lois, qui président au partage d'un corps entre deux solvants. Ann. Chim. Phys. [4]. T. **26**. p. 346 und 408 (1872).

[2] W. *Nernst*, Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **8**. S. 110 (1891). — Eine Zusammenstellung der **Literatur** über den **Verteilungssatz** findet sich bei *N. Dhar* und *A. K. Datta*, Verteilung eines Elektrolyten zwischen Wasser und einem zweiten Lösungsmittel. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 583 (1913).

d. h. in jedem Arbeitsgang wird immer nur 3·33% der jedesmal noch im Wasser vorhandenen Bernsteinsäure extrahiert. Ein auch nur angenähert erschöpfendes Ausschütteln der Bernsteinsäure ist also auf diese Weise überaus mühselig, fast unmöglich. Man muß in solchen Fällen entweder einen selbsttätig wirkenden Extraktionsapparat benutzen (siehe darüber das nächste Kapitel) oder aber bei jedem Ausschütteln ein größeres Volumen Äther anwenden. Schüttelt man z. B. die obige Bernsteinsäurelösung jedesmal mit einem Liter Äther aus, so erhält man

beim 1. Ausschütteln: $\frac{10}{6} = 1·67\,g$ = 16·7%

„ 2. „ : $\frac{8·33}{6} = 1·39\,g$, im ganzen $3·06\,g = 30·6\%$

„ 3. „ : $\frac{6·94}{6} = 1·16\,g$, „ „ $4·22\,g = 42·2\%$

„ 4. „ : $\frac{5·78}{6} = 0·96\,g$, „ „ $5·18\,g = 51·8\%$

der angewandten Menge

usf.,

d. h. in jedem Arbeitsgang gehen 16·7% der jedesmal noch im Wasser vorhandenen Bernsteinsäure in den Äther. Während man nach 4maligem Ausschütteln mit je 200 cm^3 Äther erst 1·26 g Bernsteinsäure = 12·6% der Gesamtmenge extrahiert hat, befinden sich bei der zuletzt beschriebenen Arbeitsweise nach 4maligem Ausschütteln bereits 5·18 g = 51·8% der gesamten Säure im ätherischen Extrakt.

Aus diesem Beispiel erhellt zugleich auch, daß mit einer gegebenen Menge des organischen Lösungsmittels ein vollkommeneres Ausschütteln erreicht wird, wenn man mit vielen kleinen Portionen von ihm öfters schüttelt, als mit wenigen größeren Teilmengen seltener. Erzielt man doch in obigen Beispielen mit der 5fachen Äthermenge (4 l : 800 cm^3) einen nur etwa 4mal größeren Effekt (5·18 g : 1·26 g).

Ferner läßt sich aus dem gegebenen Beispiel ohne weiteres die Tatsache ableiten, daß ein absolut erschöpfendes Ausschütteln theoretisch überhaupt unmöglich ist. Trägt man in einem Schaubild die ausgeschüttelten Gesamtmengen als Ordinaten, die Zahl der Ausschüttelungen als Abszissen ein, so erhält man Kurven, die sich asymptotisch dem theoretischen Werte nähern, ihn aber nie erreichen: Ist im Falle der Bernsteinsäure die Konzentration der Säure im Wasser noch so gering, im Äther ist sie stets 5mal geringer.

Kennt man den Teilungskoeffizienten (k) einer Substanz zwischen Wasser und einem organischen Lösungsmittel, von welchem man die Menge m angewendet habe, kennt man ferner die Menge der gelösten Substanz (x_0), und beträgt die Menge der wässerigen Lösung l, so kann man die Substanzmenge, die nach n Ausschüttelungen in der wässerigen Lösung zurückbleibt, nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$x_n = x_o \left(\frac{k \, . \, l}{m + k \, . \, l}\right)^n$$

Nach *Herz* und *Rathmann*[1] ist der einfache Verteilungssatz allerdings häufig nicht erfüllt. Es ist dann die Bildung von polymerisierten Molekeln oder von Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und organischem Lösungsmittel anzunehmen.[2]

Mit dieser Annahme läßt sich auch die Tatsache ungezwungen erklären, daß der Extraktionsvorgang häufig vollkommen zum Stillstand kommt, sobald eine untere Grenze der Verdünnung erreicht ist. So extrahiert nach *Sisley*[3]) z. B. Toluol keine Spur Pikrinsäure mehr aus wässerigen Lösungen, wenn deren Konzentration auf 1 : 100.000 gesunken ist — obwohl Pikrinsäure in Toluol achtmal löslicher ist als in Wasser.

Als Beispiele, die den Verteilungssatz illustrieren und die mit der theoretischen Forderung praktisch genügend übereinstimmen, seien von analytischen Befunden die folgenden erwähnt. Bei der quantitativen Bestimmung des Quercetins in Wein durch Extraktion mit Äther, wobei jedesmal die doppelte Menge Äther angewendet wurde, ergab nach *v. Fellenberg*[4])

die 1. Ausschüttelung: 87 % des gesamten gelben Farbstoffes,
„ 2. „ : 11 % „ „ „ „
(berechnet: 11·3 % = 87 % des verbliebenen Restes),
„ 3. „ : 2 % des gesamten gelben Farbstoffes
(berechnet: 1·7 % = 87 % des verbliebenen Restes).

Weniger gut im Einklang mit den Forderungen der Theorie stehen scheinbar die Versuchsergebnisse, die bei der quantitativen Extraktion der Gerb- und Gallussäure aus Eisengallustinten erhalten wurden.[5]) Beim Ausschütteln einer Mischung von 10 cm^3 Tinte und 10 cm^3 Salzsäure (d = 1·1) mit je 50 cm^3 Essigester nach den neuen Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung in Preußen[6]) ergab

---

[1]) *W. Herz* und *W. Rathmann*, Anwendungen des Verteilungssatzes. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 552 (1913).

[2]) Vgl. auch: *P. Sisley:* Augenblicklicher Stand unserer Kenntnisse über die Theorie der Färbung. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1358 (1913). — Siehe aber auch: *G. v. Georgievics*, Über das Wesen des Vorganges, welcher bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln stattfindet. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **84**, S. 353 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. II, S. 1355. — *Nilratan Dhar,* Verbindung des gelösten Körpers und des Lösungsmittels in der Lösung. Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. **20**, S. 69 (1914).

[3]) *P. Sisley*, l. c.

[4]) *Th. v. Fellenberg*, Quercetinbestimmung in Wein. Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. Bd. **4**, S. 6 (1913).

[5]) *R. Kempf*, Untersuchungen über Eisengallustinten; 12. Mitt.: Selbsttätige Vorrichtung zum Ausziehen von Eisengallustinten mit Essigester. „Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde", Bd. **31**, S. 451 (1913).

[6]) Vgl. *F. W. Hinrichsen*, Die neuen Grundsätze für amtliche Tintenprüfung. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 265 (1913).

die 1. Ausschüttelung:	0·552 *g* =	78·9%	des Ganzen
„ 2. „ :	0·079 *g* =	11·3%	„ „
„ 3. „ :	0·021 *g* =	3·0%	„ „
„ 4. „ :	0·019 *g* =	2·7%	„ „
„ 5. „ :	0·026 *g* =	3·7%	„ „
„ 6. „ :	0·003 *g* =	0·4%	„ „
Im ganzen:	**0·700** *g* =	**100·0%**	

Die Unstimmigkeiten beruhen wahrscheinlich darauf, daß in Tinten stets ein Gemisch von Gerbstoffen (z. B. Tannin und Gallussäure) vorliegt, und daß sich auch der den Tinten zugesetzte organische Farbstoff ein wenig in Essigester auflöst. Auch kommt wohl noch hinzu, daß im Verlaufe der Extraktion eine teilweise Hydrolyse der Gerbstoffe durch die anwesende Säure eintritt. Immerhin geht aus den obigen Zahlen hervor, daß bereits durch die ersten beiden Ausschüttelungen fast der gesamte Gerbstoff (mehr als $^9/_{10}$ des Ganzen) extrahiert wird. Ein ganz besonders sorgfältiges Arbeiten erfordert daher die erste Portion Extrakt, von der kein Tropfen verloren gehen darf, wenn nicht merkliche Fehler entstehen sollen.

Endlich wird öfters die folgende Überlegung praktisch wichtig sein. Soll die Menge eines gelösten Stoffes mit Hilfe des Ausschüttelungsverfahrens quantitativ bestimmt werden, und ist der Teilungskoeffizient bekannt, so erübrigt sich in vielen Fällen eine erschöpfende Extraktion. Es genügt vielmehr eine einzige Ausschüttelung und die Bestimmung der in das Extraktionsmittel übergegangenen Menge der betreffenden Substanz, um unter Berücksichtigung des Mengenverhältnisses der beiden Lösungsmittel und auf Grund des *Berthelot*schen Gesetzes die Gesamtmenge der zu bestimmenden Substanz rechnerisch ermitteln zu können. —

Die Verteilungskoeffizienten für einige Stoffe zwischen halogenhaltigen Lösungsmitteln und Wasser haben *Herz* und *Rathmann*[1]) bestimmt. Versuche über die Verteilung eines Elektrolyten zwischen Wasser und einem zweiten Lösungsmittel haben *Dhar* und *Datta*[2]) angestellt. Über die Verteilung von Thymol zwischen Wasser und Ölen bei verschiedenen Temperaturen berichtete *Seidell*.[3])

Sisley[4]) stellte fest, daß das Gesetz der Teilungskoeffizienten sich auch auf die Extraktion von Säurefarbstoffen durch Seide anwenden läßt.

Welche wertvollen Dienste die Extraktion als Trennungsmethode gelegentlich zu leisten vermag, erhellt namentlich aus den erfolgreichen Ver-

---

[1]) *W. Herz* und *W. Rathmann*, Anwendungen des Verteilungssatzes. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 552 (1913).

[2]) *N. Dhar* und *A. K. Datta*, Verteilung eines Elektrolyten zwischen Wasser und einem zweiten Lösungsmittel. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 583 (1913).

[3]) *A. Seidell*, Löslichkeit und Verteilungskoeffizient des Thymols. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1190 (1912).

[4]) *P. Sisley*, Augenblicklicher Stand unserer Kenntnisse über die Theorie der Färbung. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1358 (1913).

suchen *Kurt H. Meyers*[1], die Enol- und Ketoform des Azetessigesters durch Ausschütteln voneinander zu scheiden. Der Azetessigester besteht im Gleichgewicht zu etwa 7% aus der Enol- und zu etwa 93% aus der Ketoform.[2] Auf Grund von Versuchen und physikalisch-chemischen Betrachtungen gelang es nun, durch Ausschütteln des Gleichgewichts-Azetessigesters mit Hexan oder Petroläther bei 0° das Keton fast ganz frei von Enol zu erhalten. Bereits nach 5maligem Ausschütteln des Azetessigesters mit dem doppelten Volumen gekühlten Hexans hinterbleibt die Ketoform fast rein (98,5%)[2].

Manchmal gelingt es, zwei miteinander mischbare Flüssigkeiten dadurch voneinander zu trennen, daß man einen dritten Stoff, der nur in der einen Flüssigkeit löslich ist, hinzusetzt, bis sich die andere Flüssigkeit abscheidet. Man trennt dann die Schichten im Scheidetrichter. So lassen sich z. B. die Alkohole aus wässeriger Lösung durch Zusatz von Pottasche abscheiden, und zwar in einem Alkoholgemisch die höheren Alkohole gemäß ihrer schwereren Löslichkeit früher als die niedrigeren. Hierauf gründet sich ein Anreicherungsverfahren von Methylalkohol zum Zwecke seines Nachweises.[3] Dem Kaliumkarbonat ähnlich in der Wirkung und ihm oft vorzuziehen ist Kaliumfluorid[4] (siehe auch unten, S. 386, unter „Aussalzen").

Auch bei der quantitativen Trennung von Chlorophyll a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) und Chlorophyll b ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$), dieser beiden Komponenten des natürlichen Chlorophylls, hat ihre etwas ungleiche Verteilung zwischen mehreren miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln vorzügliche Dienste geleistet.[5] —

Über das Haften fester Partikel an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten liegen Angaben von *Hofmann*[6] vor. Feine Pulver bleiben nach dem Schütteln mit zwei nicht völlig mischbaren Flüssigkeiten öfters quantitativ an deren Grenzfläche sitzen: eine Folge der gleichzeitigen Benetzung der festen Substanz durch beide Flüssigkeiten. Ferner hat *Reinders*[7] die

[1] *Kurt H. Meyer*, Über Keto-Enol-Tautomerie. *Liebigs* Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. **380**, S. 212 (1911); vgl. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 270 (1912).

[2] *K. H. Meyer*, l. c. — *K. H. Meyer* und *P. Kappelmeier*, Über die Tautomerie des Azetessigesters. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **44**, S. 2718 (1911). — Vgl. auch: *L. Knorr*, Desmotropie beim Azetessigester. Ebenda. Bd. **44**, S. 1138 (1911).

[3] *Th. v. Fellenberg*, Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol. Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. Bd. **4**, S. 141 (1913).

[4] *G. B. Frankforter* und *F. C. Frary*, Gleichgewichte in Systemen, die Alkohole, Wasser und Salze enthalten, mit einer neuen Methode der Alkoholanalyse. Journ. of physical. Chem. Vol. **17**, p. 402 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 422.

[5] Vgl.: *R. Willstätter* und *A. Stoll*, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin (Jul. Springer) 1913. — *R. Willstätter*, Über Chlorophyll. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 26, S. 507 (1913).

[6] *F. B. Hofmann*, Versuche über Benetzung und über das Haften fester Partikel an der Grenze zweier Flüssigkeiten. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **83**, S. 385 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 641.

[7] *W. Reinders*, Die Verteilung eines suspendierten Stoffes auf zwei Flüssigkeitsphasen und ihre praktische Bedeutung. Chemisch Weekblad. Bd. **10**, S. 700 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1098.

Verteilung eines suspendierten Stoffes auf zwei Flüssigkeitsphasen eingehend untersucht. Diese Verhältnisse haben eine große praktische Bedeutung, weil auf ihnen eine Trennungsmethode fester Stoffe gegründet werden kann, und weil u. a. die Waschwirkung der Seife darauf beruht.

Untersuchungen von *Georgievics*[1]) über die Verteilung von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure zwischen Wasser und Benzol haben ergeben, daß die übliche Auffassung des Vorganges, welcher sich bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln abspielt, nicht in allen Fällen zutreffend sein kann. Vielmehr ist die Analogie mit der Adsorption so weitgehend, daß die Gleichheit dieser zwei Vorgänge im wesentlichen sehr wahrscheinlich ist. Das Studium der anormalen Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff (vgl. oben) dürfte hierüber entscheiden.

Oft ist es zweckdienlich, namentlich bei quantitativen Versuchen, das erhaltene Extrakt vor dem Eindampfen gleich erst zu waschen. Schüttelt man z. B. bei der Tintenanalyse die Gerb- und Gallussäure aus der angesäuerten Eisengallustinte mittelst Essigester aus, so geht stets auch etwas Eisenoxydsalz in den Ester über.[2]) Um die Essigesterlösung von dieser das Analysenergebnis beeinträchtigenden Verunreinigung zu befreien, schüttelt man sie vor dem Eindampfen mehrere Male mit einer wässerigen halbgesättigten Chlorkaliumlösung aus, die das Eisensalz vollständig, nicht aber in wägbarer Menge die Gerb- und Gallussäure herauswäscht.[3])

Liegt in einem Extrakt ein Gemisch saurer, basischer und neutraler Stoffe vor, so kann man oft durch folgeweises Schütteln der Lösung mit verdünnter Lauge und Säure eine Trennung der einzelnen Bestandteile bewirken.

b) Selbsttätige Extraktion von Flüssigkeiten (vgl. S. 178–181).

Es sind zwei prinzipiell verschiedene Klassen von selbsttätig wirkenden Extraktionsapparaten zu unterscheiden, je nachdem die Vorrichtung für organische Lösungsmittel berechnet ist, die spezifisch leichter sind als die auszuziehende Lösung, oder spezifisch schwerer. Entsprechend dem Umstande, daß man weitaus am häufigsten Lösungsmittel anwendet, die spezifisch leichter als Wasser sind (Äther, Essigester, Benzol, Benzin usw.), ist die große Mehrzahl der vorgeschlagenen Extraktionsapparate für spe-

---

[1]) *G. v. Georgievics,* Studien über Absorption in Lösungen. Chem.-Zeitg. Bd. 37, S. 1212 (1913). — Derselbe, Über das Wesen des Vorganges, welcher bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln stattfindet. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 84, S. 353 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. II, S. 1355 und 1914, Bd. I, S. 600.

[2]) Vgl.: *F. W. Hinrichsen,* Die Untersuchung von Eisengallustinten. Stuttgart (F. Enke) 1909, S. 71.

[3]) *F. W. Hinrichsen,* Untersuchungen über Eisengallustinten IV. Über die Bestimmung von Gerb- und Gallussäure bei Gegenwart von Eisensalzen. Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde. Bd. 24, S. 287 (1906).

zifisch leichtere Lösungsmittel konstruiert. Von spezifisch schwereren Flüssigkeiten sind eigentlich nur Schwefelkohlenstoff und die halogenhaltigen Lösungsmittel Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und die gechlorten Äthylene und Äthane als Extraktionsmittel üblich. (Näheres über die am häufigsten gebrauchten organischen Lösungsmittel siehe unten. S. 358 ff., unter „Umkristallisieren".)

Selbsttätige Extraktionsapparate für spezifisch leichtere Lösungsmittel.

Alle Apparate, die dem in der Überschrift genannten Zweck dienen, sind im Prinzip genau gleich. In einem Kölbchen wird das organische Lösungsmittel zum Sieden erhitzt, die Dämpfe gelangen durch einen längeren Verbindungsweg in einen oben befindlichen Kühler, werden hier kondensiert und tropfen nun in ein Trichterrohr, das in dem mit dem Extraktionsgut beschickten Gefäß steht. Hier steigen die Tröpfchen infolge ihres geringeren spezifischen Gewichtes durch die Lösung hindurch nach oben, sättigen sich auf ihrem Wege mit dem zu extrahierenden Stoff, sammeln sich über der Lösung an und gelangen endlich durch ein Überlaufrohr in das Destillationskölbchen zurück, um unter Hinterlassung der aufgenommenen Substanz den Rundweg von neuem anzutreten. Dieses feststehende Konstruktionsprinzip ist wohl zum erstenmal deutlich in dem schon beschriebenen Apparat von *Schwarz* verkörpert (vgl. Bd. I, S. 178, Fig. 352). Verschieden ist in den zahllosen ähnlichen Apparaten nur die Anordnung der einzelnen Teile und die Ausbildung des Details.

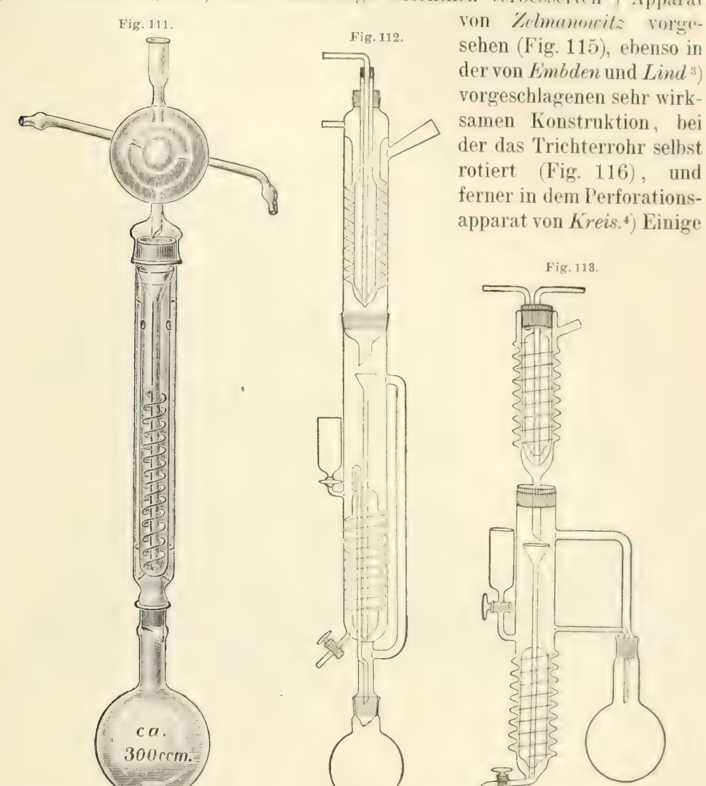
Um eine schnelle, ausgiebige Extraktion zu erzielen, muß natürlich dafür gesorgt werden, daß das Extraktionsmittel die Lösung möglichst innig durchdringt und sich das Gleichgewicht des gelösten Stoffes in seiner Verteilung zwischen den beiden Flüssigkeiten möglichst momentan einstellt. Zur Erreichung dieses Zweckes sind eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden. In der von *Kempf*[1]) angegebenen Konstruktion (Fig. 111) ist das Trichterrohr unten brausenförmig ausgebildet oder mit einer Flachglasspirale umgeben, an der entlang die Tröpfchen emporsteigen müssen. Außerdem ist das Gefäß für die zu extrahierende Lösung sehr lang und schmal gewählt, damit die Flüssigkeitssäule möglichst hoch sei. Man tut ferner gut, das Lösungsmittel möglichst lebhaft sieden zu lassen; die gewaltsam aufsteigenden Tröpfchen besorgen dann selbst wirksam eine Durchmischung der Flüssigkeiten.

In den Apparaten von *Friedrichs*[2]) ist entweder das Trichterrohr (Fig. 112) oder das Gefäß (Fig. 113) mit schraubenförmigen Rillen versehen.

[1]) *R. Kempf*, Über selbsttätige Extraktion wässeriger Flüssigkeiten durch spezifisch leichtere organische Lösungsmittel. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1365 (1910).

[2]) *F. Friedrichs*, Ein neuer Extraktionsapparat. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. **50**, S. 756 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 625 (1911). — Vgl. auch: Derselbe, Ein neuer Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **34**, p. 285 (1912) und Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **25**, S. 158 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 489 (1912).

Der Apparat von *Koolmann*[1]) erlaubt ein Rühren durch Einblasen eines Gasstromes (Fig. 114), durch den die zu extrahierende Flüssigkeit dauernd bewegt wird. Mechanische Rührung ist in dem schon beschriebenen (Bd. 1, S. 181, Fig. 359) und neuerdings wesentlich verbesserten[2]) Apparat von *Zelmanowitz* vorgesehen (Fig. 115), ebenso in der von *Embden* und *Lind*[3]) vorgeschlagenen sehr wirksamen Konstruktion, bei der das Trichterrohr selbst rotiert (Fig. 116), und ferner in dem Perforationsapparat von *Kreis*.[4]) Einige



Apparat zur Extraktion von Lösungen nach *Kempf* (1. Modell).

Apparate zur Extraktion von Lösungen nach *Friedrichs*.

---

[1]) *F. C. ten Doornkaat Koolmann*, Zeitschr. Spir.-Ind. 1911, S. 367; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 397 (1911).

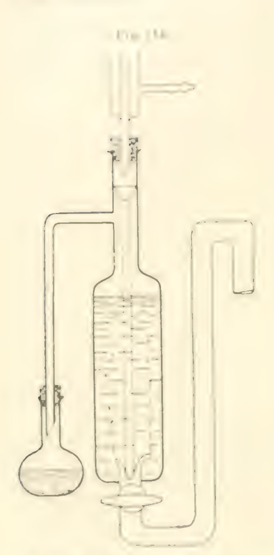
[2]) Extraktionsapparat nach *Zelmanowitz*, vereinfacht und verbessert von *Tolmacz*, Chem.-Zeitg. Bd. **37**, 1381 (1913).

[3]) Vgl.: *G. Embden* und *F. Kraus*, Über Milchsäurebildung in der kunstlich durchströmten Leber. Biochem. Zeitschr. Bd. **45**, S. 7 und 32 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 1832. — Siehe auch dieses Handbuch. Bd. 3 (2), S. 930—932 und Fig. 271 u. 272.

[4]) *H. Kreis*, Modifikation eines Perforationsapparates. Chem.-Zeitg. Bd. **38**, S. 76 (1914). — Siehe auch: *E. Reichmann*, Zuschrift an die Redaktion, ebenda, S. 259.

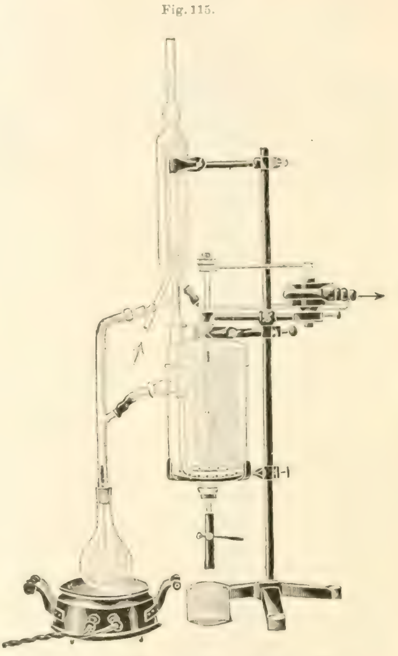
Konstruktionen bieten dem Flüssigkeitsgemisch mit Hilfe eines Spiralrohres einen langen Weg dar, so z. B. der Perforator von *Partheil* und *Rose*[1], ferner ein zweiter Apparat von *Koolmann*[2]) und der Apparat von *Berl*[3]. Diese letzte — etwas komplizierte — Vorrichtung weicht auch insofern von dem oben geschilderten Typus ab, als nicht das flüssige organische Lösungsmittel, sondern sein Dampf, und zwar mit einem indifferenten Gase gemischt, in der wässerigen Lösung aufsteigt.

Fig. 116.



Apparat zur Extraktion von Lösungen nach *Koolmann*.

Fig. 115.



Apparat zur Extraktion von Lösungen nach *Zimmermann*, verbessert von *Tomasz*.

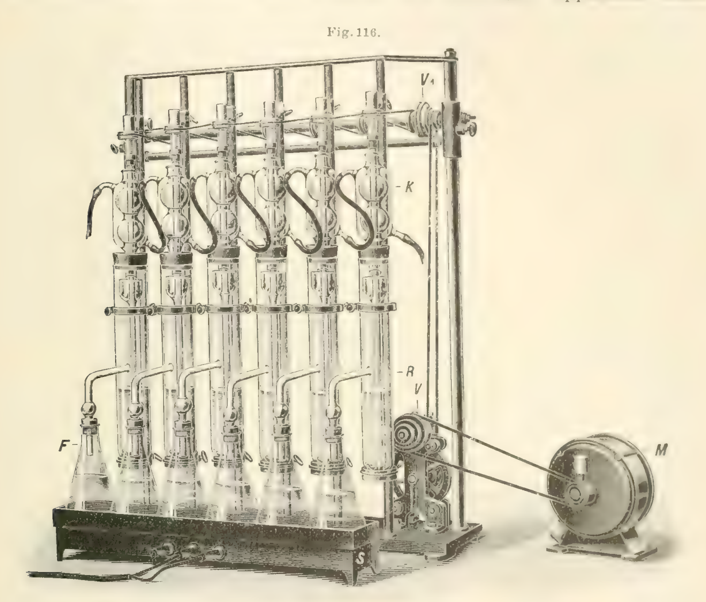
[1]) *A. Partheil* und *J. A. Rose*, Eine direkte gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **34**, S. 3611 (1902). — Dieselben, Die direkte gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. Bd. **5**, S. 1049 (1912); vgl. auch: *Joh. Pinnow*, Zur Bestimmung des Hydrochinons. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **50**, S. 155 (1911). — Derselbe, Über die gemeinsame Oxydation von Hydrochinon und Sulfit durch Luftsauerstoff. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 263 (1913). — *Th. Roettgen*, Über freie und gebundene Milchsäure in Trauben- und Obstwein. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. Bd. **26**, S. 648 (1913); Chem. Zentralbl. **1914**, Bd. I, S. 489.

[2]) l. c.

[3]) *E. Berl*, Über Laboratoriumsapparate. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 429 (1910).

Alle bisher beschriebenen Apparate, mag nun der Destillationskolben seitlich angeordnet sein (Prinzip des Apparates von *Kutscher* und *Steudel*[1]), oder unterhalb des Extraktionsraumes (Prinzip des Apparates von *Schwarz*[2]) und *van Rijn*[3]), haben die Eigenheit, daß die Lösung während der Extraktion mehr oder minder stark meistens bis nahe zum Siedepunkt des angewendeten organischen Lösungsmittels — erwärmt wird. Leicht zersetzliche Substanzen können daher mit derartigen Apparaten nicht

Fig. 116.



Apparat zur Extraktion von Losungen nach *Embden* und *Lind*.

automatisch extrahiert werden. Ebenso bedenklich ist es, in solchen Apparaten mit leicht zersetzlichen Lösungsmitteln, z. B. mit Essigester bei Gegenwart von Mineralsäuren, zu extrahieren. Will man z. B. aus Eisengallustinten nach dem Ansäuern mit Salzsäure den Gerbstoff mittelst Essigesters ausziehen, so tritt schon bei wenig erhöhter Temperatur sehr rasch eine Hydrolyse des Esters in Alkohol und Essigsäure ein und der Alkohol löst sofort auch den Tintenfarbstoff auf, mit dem das Extrakt daher stark verunreinigt wird. Außerdem erfolgt bereits nach wenigen Minuten

[1]) Vgl. dieses Handbuch. Bd. 1, S. 181.
[2]) Vgl. dieses Handbuch. Bd. 1, S. 178, Fig. 352.
[3]) Siehe dieses Handbuch. Bd. 1, S. 179, Fig. 353.

eine Vermischung der Schichten, da der Alkohol sowohl mit Wasser wie mit Essigester in allen Verhältnissen mischbar ist. Diesen Übelständen tritt ein ebenfalls von *Kempf*[1]) vorgeschlagener Apparat, bei dem der Extraktionsraum mit einem Kühlmantel umgeben ist, wirksam ab (Fig. 117). Das spiralig gewundene Trichterrohr ist unten am Ende pilzförmig ausgebildet und brausenförmig mit äußerst feinen Löchern versehen.

Nötigenfalls kann man durch Schaffung von Minderdruck den Siedepunkt des Lösungsmittels noch wesentlich erniedrigen und so die Gefahr einer Überhitzung der Substanz beseitigen. Man braucht nur das Innenrohr des Kühlers, das oben olivenförmig gestaltet ist, durch einen Druckschlauch mit einer Luftpumpe zu verbinden. Nur ist hierbei zu beachten, daß der Druck nicht so weit erniedrigt werden darf, daß der Siedepunkt des Lösungsmittels der Temperatur des Kühlwassers nahe kommt. Denn dann bleibt die Kondensation der Dämpfe unzureichend und ein großer Teil von ihnen wird von der Pumpe abgesaugt.

Fig. 117.

Apparat zur Extraktion wärmeempfindlicher Lösungen nach *Kempf*.

Fig. 118.

Universal-Extraktionsapparat nach *Hahn*.

Die von *Foerster*[2]), *Kumagawa* und *Suto*[3]), *Fiske*[4]), *Bacon* und *Dunbar*[5]), *Yoder*[6]) vorgeschlagenen Ex-

[1]) *R. Kempf*, Ein Apparat zur selbsttätigen Extraktion wärmeempfindlicher Lösungen. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 774 (1913). — Siehe ferner: Derselbe, Untersuchungen über Eisengallustinten. 12. Mitt. Selbsttätige Vorrichtung zum Ausziehen von Eisengallustinten mit Essigester. Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt. Bd. **31**, S. 451 (1913).

[2]) *O. Foerster*, Zur Extraktion von Flüssigkeiten. Chem.-Zeitg. Bd. **22**, S. 421 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. II, S. 244.

[3]) *M. Kumagawa* und *K. Suto*, Über die Bestimmung des Fettgehaltes tierischer Flüssigkeiten nach *Pflüger-Dormeyer*. *Hofmeisters* Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. Bd. **4**, S. 185 (1904).

[4]) *A. H. Fiske*, Apparat zur Extraktion von Flüssigkeiten mit Äther. Amer. Chem. Journ. Vol. **41**, p. 510 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 389 (1909).

[5]) *R. F. Bacon* und *P. B. Dunbar*, Neue chem. Apparate. 1. Apparat für fortlaufende Extraktion von Flüssigkeiten mit nichtmischbaren Lösungsmitteln, die leichter sind als Wasser. U. S. Dept. Agric., Bur. Chem., Circ. 80 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 17 (1912).

[6]) *P. A. Yoder*, Bemerkungen zur Bestimmung der Säuren im Rohrzuckersaft. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **3**, p. 640 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 12 (1912).

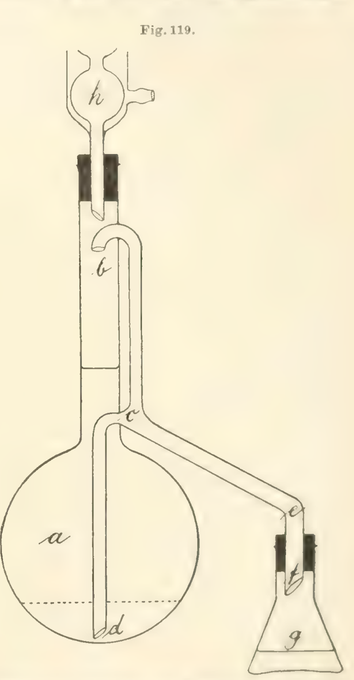
traktionsapparate seien hier nur erwähnt, da sie nichts prinzipiell Neues bieten.

Bezüglich des interessanten Extraktionsapparates von *Pellizza*[1], sowie des „Universal-Extraktionsapparates" von *Hahn*[2]) (Fig. 118) sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

β) *Selbsttätige Extraktionsapparate für spezifisch schwerere Lösungsmittel.*

Die Apparate, die zur automatischen Extraktion wässeriger Lösungen mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln, z. B. mit den halogenhaltigen Lösungsmitteln (vgl. unten S. 368 ff.), dienen, beruhen fast alle auf dem Prinzip des Überlaufhebers der Florentiner Flaschen (vgl. Bd. VI, S. 746, Fig. 309), das u. a. auch bei dem bekannten von *Lothar Meyer* angegebenen Apparat zur Reinigung von Quecksilber mittelst verdünnter Salpetersäure (vgl. Bd. VI, S. 753, Fig. 318) Anwendung gefunden hat.

Fig. 119.



Apparat zur Extraktion von Flussigkeiten nach *Berlin*

Eine derartige Extraktionsvorrichtung für spezifisch schwerere organische Lösungsmittel, z. B. zum Auslaugen eines wässerigen Drogenextraktes mit Chloroform, schlug u. a. *Berlin*[3]) vor (Fig. 119). Man beschickt den Kolben *a* zunächst soweit mit Chloroform, bis die Mündung des Rohres *d* eben unter den Flüssigkeitsspiegel taucht, und füllt dann die zu extrahierende wässerige Lösung ein, bis durch ihren Druck das Chloroform bis *c* emporgestiegen ist. Im Kölbchen *g* wird Chloroform zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe steigen durch *f*, *e*, *c*, *b* in den Kühler *h* empor, werden hier verdichtet, tropfen durch die auszulaugende Flüssigkeit hindurch, sammeln sich am Boden des Gefäßes *a* an

[1]) *A. Pellizza,* Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen. Chem.-Zeitg. Bd. **28**, S. 186 (1904).

[2]) *Hahn,* Universal-Extraktionsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **37**. S. 880 (1913).

[3]) *Er. Berlin,* Vorrichtung zum Auslaugen von Flussigkeiten mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln. D. R.-P. 251.459; Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 568 (1912).

und verdrängen dabei durch das Rohr *d, e* die ihnen gleiche Menge Chloroform, das dann von *e* an auf der Sohle des Rohres *e, e, f* fortwährend nach *g* zurückfließt, um hier von neuem zu verdampfen. Da eine Durchmischung der Flüssigkeiten im Kölbchen auf mechanische Art nicht vorgesehen ist, dürfte ein Konstruktionsfehler an diesem Apparat die Form des Gefäßes *a* sein, das lang und schmal hätte gewählt werden müssen, um eine genügend innige Berührung zwischen den beiden Flüssigkeiten herbeizuführen. Prinzipiell unterscheidet sich die Vorrichtung übrigens in keiner Weise von dem schon beschriebenen Extraktionsapparat nach *Winter* (vgl. Bd. I, S. 180 und Fig. 355, S. 179).

Eine anscheinend recht praktische Versuchsanordnung zur quantitativen Trennung des Nitroglycerins von nitrosubstituierten Beimengungen schlug *Hyde*[1] vor. Die Methode beruht auf der selbsttätigen Extraktion des in 70%iger Essigsäure gelösten Gemisches mittelst Schwefelkohlenstoff, der die höheren und aromatischen Nitroverbindungen löst, nicht aber das Nitroglycerin.

3. Extrahieren von festen Körpern.

a) Mazerieren und Digerieren (vgl. S. 181—182).

Um die Mazeration fester Stoffe, welche die Lösungsflüssigkeit schlecht aufsaugen, zu beschleunigen, gab *Bruns*[2] eine Preßvorrichtung an, die in der Handhabung äußerst bequem und von starker Wirkung ist. Mit Hilfe der Wasserleitung wird in dem Apparate ein Druck von 1—2 Atm. hergestellt und die Substanz in Sand, Stroh oder dgl. als Zwischenmaterial eingebettet. Bereits durch eine zweimalige Abpressung ist das Material meistens genügend erschöpft. Auch bei der Extraktion von Fetten und Ölen wird vielfach mit Vorteil unter Anwendung stärkerer Drucke gearbeitet.[3] Es ist aber klar, daß die Mazeration unter Druck bei manchen Substanzen, deren Poren leicht zusammengepreßt werden, auch schädlich wirken kann[4], ja, daß in manchen Fällen die Schaffung eines Minderdrucks weit nützlicher ist. So empfiehlt es sich z. B. bei der Entfettung von Knochen, Leimleder und ähnlichen Stoffen, mittelst flüchtiger Lösungsmittel zunächst die Luft aus dem Extraktionsgut durch Schaffung

[1]) *A. L. Hyde*, Die quantitative Trennung des Nitroglycerins von nitrosubstituierten Verbindungen. Journ. Americ. Chem. Soc. Vol. 35, p. 1173 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. II, S. 1519.

[2]) *W. Bruns*, Die Gewinnung dickflüssiger Extrakte durch Druck. Chem.-Zeitg. Bd. 24, S. 683 und 845 (1905). — *L. Kroeber*, Über die Extraktion unter Druck. Pharm. Zentralhalle. Bd. 51, S. 41 und 153 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. I, S. 855 und 1543. — *W. Bruns*, Fortschritte im Extraktionsverfahren. Pharm. Zentralhalle. Bd. 51, S. 150 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. I, S. 1543.

[3]) *W. M. Booth*, Die Extraktion der Fette und Öle vom kommerziellen Standpunkt. Chem.-Zeitg. Bd. 34, S. 99 (1910).

[4]) Vgl.: *J. Herzog*, Die Gewinnung dickflüssiger Extrakte durch Druck. Chem.-Zeitg. Bd. 24, S. 804 und 888 (1905). — Derselbe, Über die Zweckmäßigkeit von Perkolation oder Mazeration zur Herstellung von Tinkturen. Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. Bd. 16, S. 359 (1906); Chem. Zentralbl. 1907, Bd. I, S. 367.

eines Vakuums vollständig herauszusaugen, die Poren des Materials sich mit dem Dampf des Lösungsmittels füllen zu lassen und erst dann Druck anzuwenden. Auf diese Weise wird das Extraktionsgut durch und durch mit dem flüssigen Lösungsmittel benetzt, wodurch die Fettextraktion in hohem Maße beschleunigt und erschöpfend gestaltet wird.[1]

Beim Mazerieren oder Digerieren zusammenbackender Massen ist es häufig sehr nützlich, das Material durch Zusatz eines starren unlöslichen Körpers aufzulockern. Bei der Herstellung von Opiumtinktur empfiehlt es sich z. B., eine dem Opium gleiche Menge reinen Sandes beizumischen. Das Opium setzt sich dann nicht so fest zu Boden und wird daher besser ausgezogen.[2] Zur Gewinnung einer gehaltreichen Myrrhentinktur genügt dagegen eine 3tägige Mazerationsdauer mit 96%igem Weingeist, ohne daß der Zusatz eines indifferenten Stoffes nötig wäre.[3]

Zur Extraktion der Blattfarbstoffe aus getrockneten Blättern übergießt man nach *Willstätter*[4] in einer geräumigen, innen rauhen Reibschale von etwa 25 *cm* Durchmesser 40 *g* Blätter mit 50 *cm*³ 40%igem Azeton und zerreibt rasch unter Zusatz von 100 *g* Quarzsand.

Einen Apparat zum Auslaugen in der Wärme schlug *Astruc*[5] vor. Die Vorrichtung soll hauptsächlich pharmazeutischen Zwecken, speziell dem Auslaugen von Pflanzenpulvern mit heißem Wasser, dienen. Der Apparat, der vor einem gewöhnlichen Soxhlet den Vorzug der Billigkeit hat, gewährt die Möglichkeit, größere Massen auf einmal zu extrahieren.

Nach *Herzog*[6] besitzen die durch Perkolation hergestellten Tinkturen einen hohen und bleibenden Mehrgehalt an Extraktstoffen gegenüber den durch Mazeration gewonnenen Auszügen.

Über den Einfluß der Konzentration des Alkohols auf den Gehalt einiger Tinkturen an Alkaloiden und Extraktstoffen teilte *Liedtke*[7] einige praktische Erfahrungen mit.

Um ein Gemisch durch Extraktion trennen zu können, ist es gelegentlich angebracht, zunächst eine chemische Umwandlung der Bestand-

---

[1] *C. v. Girsewald,* Extraktion von Knochen, Leimleder und ähnlichen Materialien mit flüchtigen Lösungsmitteln im Vakuum. D. R.-P. 243.243. Chem.-Zeitg. Bd. 36, Rep S. 218 (1912).

[2] *A. Korndörffer,* Opiumtinktur. Apoth.-Zeitg. Bd. 27, S. 764 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. 36, Rep. S. 568 (1912).

[3] *C. J. Reichardt,* Myrrhenauszüge. Pharm.-Zeitg. Bd. 57, S. 678 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. 36, Rep. S. 568 (1912).

[4] Vgl.: *R. Willstätter* und *A. Stoll,* Untersuchungen über Chlorophyll, Methoden und Ergebnisse. Berlin (Jul. Springer) 1913, S. 100.

[5] *A. Astruc,* Die Auslaugung in der Wärme. Journ. Pharm. Chim. (7), T. 1, p. 49 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. 34, Rep. S. 77 (1910).

[6] *J. Herzog,* Über die Zweckmäßigkeit von Perkolation oder Mazeration zur Herstellung von Tinkturen. Ber. Deutsch. Pharm. Ges. Bd. 16, S. 359 (1906); Chem. Zentralbl. 1907, Bd. I, S. 367.

[7] *W. Liedtke,* Über die Einwirkung des Alkoholgehaltes auf den Gehalt an Alkaloiden und Extraktivstoffen einiger Tinkturen. Pharm. Zeitg. Bd 28, S. 727 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. II, S. 1329.

teile des Gemisches vornehmen. So erzielte z. B. *Tanret*[1]) eine angenäherte Trennung eines Zuckergemisches in hydrolysierbare Zucker und Monosen, indem er die Zucker zunächst in ihre Hydrazone verwandelte und diese dann mit Essigester auszog. In diesem Lösungsmittel sind die hydrolysierbaren Zucker (Laktose und Maltose) wenig, die Monosen dagegen leicht löslich.

b) Selbsttätige Extraktion von festen Körpern (vgl. S. 182—185).

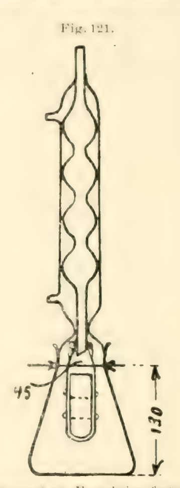
Bei sämtlichen automatischen Extraktionsapparaten, die bisher vorgeschlagen worden sind, wird das Lösungsmittel dadurch immer wieder über das Extraktionsgut emporgehoben und gleichzeitig von dem bereits gelösten Material befreit, daß es verdampft wird. Die Apparate sind ferner alle ohne Ausnahme so konstruiert, daß die Dämpfe in einem über dem Extraktionsgut angebrachten Rückflußkühler kondensiert werden, auf das Extraktionsgut herab- und durch dasselbe hindurchtropfen und dann wieder in die Destillationsblase zurückgelangen.

Fig. 120.



Apparat zur Extraktion fester Körper nach Clacher.

Fig. 121.



Apparat zur Extraktion fester Körper nach *Gräfe-Holde-Meyerheim*.

Am einfachsten wird dieses Prinzip verwirklicht, wenn man ein Kochgefäß mit dem Lösungsmittel beschickt, einen Rückflußkühler aufsetzt und unter dessen inneren Rohr die Extraktionshülse mit dem zu extrahierenden Material aufhängt. Mit den einfachsten Hilfsmitteln läßt sich ein solcher Apparat in der Weise improvisieren, wie es Fig. 120 zeigt[2]) (vgl. auch Bd. I, S. 183, Fig. 363). Man läßt zweckmäßig zuerst die mit der Substanz beschickte Hülse bis in die siedende Flüssigkeit hineintauchen und hängt sie erst später, wenn die Extraktion nahezu vollendet ist, im Dampfraum auf. Fast ebenso einfach ist der ältere von *Gräfe*[3]) vorgeschlagene Apparat, den *Holde* und *Meyerheim*[4]) etwas eleganter gestalteten (Fig. 121). Ein unter der Hülse aufgehängtes Glasschälchen ermöglicht gelegentliche Probenahmen zwecks

[1]) *C. Tanret*, Über die Extraktion der reduzierenden Zucker (Monosen). Bull. Soc. Chim. de Paris. [3]. T. **27**, p. 392 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, Bd. **I**, S. 1321.

[2]) *W. Clacher*, Ein handlicher Fettextraktionsapparat. The Analyst. Vol. **35**, p. 349 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 497; vgl. auch *W. Knight*, The Analyst. Vol. **8**, p. 65 (1883).

[3]) *E. Gräfe*, Braunkohle. 1904, S. 242; vgl.: *L. Ubbelohde*, Chemie, Analyse, Gewinnung der Öle, Fette und Wachse. Leipzig (S. Hirzel) 1908, Bd. **1**, S. 195.

[4]) *D. Holde* und *G. Meyerheim*, Zur Bestimmung der in Alkohol-Äther unlöslichen Feststoffe dunkler Mineralzylinderöle. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 369 (1911); vgl.: *D. Holde*,

Feststellung des Endpunktes der Extraktion. Hängt man nach beendigter Extraktion ein genügend großes Bechergläschen oder Glaseimerchen unter dem Kühler auf, so kann man auf diese einfache Weise gleich das Lösungsmittel vom Extrakt abdestillieren.[1]) Für Versuche im größeren Maßstabe gab *Jacobson*[2]) einen auf demselben Prinzip beruhenden Apparat mit einer etwa 1 *m* langen Extraktionshülse (Glasrohr mit durchlochter Porzellanplatte) an. Auf die ganz ähnlichen Apparate von *Cary-Curr*[3]) (Goochtiegel als Extraktionshülse), *Kalusky*[4]), *Beadle* und *Stevens*[5]) erübrigt es sich einzugehen, da sie prinzipiell nichts Neues bieten.

Erwähnt sei nur noch der von *Gerber*[6]) angegebene Apparat (Fig. 122). Der Extraktionsraum ist hier wesentlich weiter als bei den übrigen Apparaten, und zwar trichterförmig gestaltet, so daß ohne weiteres gewöhnliche Rundfilter eingesetzt werden können. Der Apparat kann also zum bequemen automatischen Auswaschen von Niederschlägen direkt auf dem Filter dienen (vgl. über derartige Vorrichtungen im übrigen Bd. I, S. 108 ff. und Bd. VI, S. 722 ff.). Einen ganz ähnlichen Apparat schlug *Drechsel*[7]) vor.

Fig. 122.



Apparat zur Extraktion fester Körper und zum Auswaschen von Niederschlägen auf dem Filter nach *Gerber*.

Ein Nachteil der Bauart aller dieser Apparate besteht darin, daß das Zu- und Abtropfen des Lösungsmittels in ungefähr gleichem Tempo erfolgen muß. Ist die Extraktionshülse so wenig durchlässig, daß das Lösungsmittel rascher hineintropft, als es durch das Extraktionsgut und die Filterporen der Hülse hindurchzusickern vermag, so fließt ein Teil der Flüssigkeit oben aus der Hülse heraus, und es ist, wenn man das Extraktionsgut nicht mit einer Packung von Watte, Asbest, Glaswolle[8]), Silbersand oder dgl. bedeckt und sie womöglich durch eine

---

Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe. 4. Aufl. 1913 (Berlin, Jul. Springer), S. 43.

[1]) Nach *Graftiau;* vgl.: *L. L. de Koninck,* Über einen neuen Extraktionsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **19**, S. 1657 (1895). — *J. C. Berntrop*, Über die Bestimmung des Fettgehaltes von Weizenbrot . . . . Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **15**, S. 122 (1902).

[2]) *A. Jacobson,* Ein verbesserter Extraktionsapparat. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **33**, p. 2051 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 134 (1912).

[3]) *H. J. Cary-Curr,* Extraktionsapparat für Versicherungslaboratorien. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. **4**, p. 535 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **I**, S. 1889.

[4]) *Louise Kalusky,* Ein einfacher Extraktionsapparat. Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genußm. Bd. **24**, S. 623 (1912).

[5]) *Cl. Beadle* und *H. P. Stevens,* Ein einfacher, vollständig aus Glas bestehender Extraktionsapparat. The Analyst. Vol. **38**, p. 143 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**. S. 1745.

[6]) *N. Gerber,* Neuer Apparat zur Fettbestimmung der Milch und Beiträge zur Chemie derselben. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **9**, S. 656 (1876).

[7]) *E. Drechsel,* Ein Extraktionsapparat. Journ. f. prakt. Chem. (2), Bd. **15**, S. 350 (1877).

[8]) Siehe z. B.: *R. Clauser,* Über Neuerungen in der Indigoanalyse. Österr. Chem.-Zeitg. Bd. **2**, S. 521 (1899); Chem. Zentralbl. 1899, Bd. **II**, S. 978.

Spiralfeder sichert[1]) die Gefahr gegeben, daß etwas von dem auszuziehenden Material in die Destillierblase mit hinuntergerissen wird. Erfolgt umgekehrt der Ablauf der Flüssigkeit aus der Hülse rascher als der Zulauf frischen Destillates, so besteht die Gefahr, daß sich das Lösungsmittel, da es beständig auf ein und dieselbe Stelle des Materiales tropft, in diesem einen Kanal wäscht. Hierdurch ist die Möglichkeit nahegerückt, daß die Extraktion ungenügend ausfällt und jedenfalls überflüssig viel Zeit beansprucht.

Der zuletzt genannte Übelstand ist in den Apparaten vermieden, bei denen die Flüssigkeitsentleerung der Hülse nicht kontinuierlich, sondern periodisch erfolgt. Dieser Arbeitsgang wird automatisch dadurch erreicht, daß an der gläsernen Extraktionshülse ein Überlaufheber (wie bei den Soxhlets) angebracht wird. Derartige Konstruktionen wurden z. B. von *De Koninck*[2]) (Fig. 123), *J. C. Berntrop*[3]), *Landsiedl*[4]), *Kumagawa* und *Suto*[5]) (Fig. 124) und später fast gleichzeitig u. A. von *Quincke*[6]), *Ford*[7]) (Fig. 125), *Mac Nider*[8]), *Jacoby*[9]) und *Lehmann*[10]) vorgeschlagen.[11]) Diese Art Extraktionsapparate unterscheidet sich eigentlich nur insofern von den gewöhnlichen Soxhletapparaten, als sie weniger leicht zerbrechlich und etwa zerbrochene Teile leichter auswechselbar sind, und ferner dadurch, daß die Extraktion bei höherer Temperatur, nämlich nahe dem Siedepunkte des angewandten Lösungsmittels, vor sich geht und daher oft rascher zum Ziele führt.

Eine weitere Verbesserung der oben geschilderten primitiven Art von selbsttätigen Extraktionsapparaten gab *Docters van Leeuwen*[12]) an. Er schlug

[1]) *P. E. F. Perrédès*, Eine einfache Modifikation des Extraktionsapparates von *Dunstan* und *Short*. Pharm. Journ. [4], Bd. **30**, S. 106 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 121 (1910).

[2]) *L. L. De Koninck*, Über einen neuen Extraktionsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **19**, S. 1657 (1895).

[3]) *J. C. Berntrop*, Über die Bestimmung des Fettgehaltes von Weizenbrot und die Beantwortung der Frage, ob dasselbe mit Milch, mit Wasser oder unter Hinzuziehung eines anderen Fettes als Milchfett gebacken ist. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **15**, S. 122 (1902).

[4]) *A. Landsiedl*, Neue Extraktionsapparate. Chem.-Zeitg. Bd. **26**, S. 275 (1902).

[5]) *M. Kumagawa* und *K. Suto*, Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Fettes und der unverseifbaren Substanzen im tierischen Material nebst der Kritik einiger gebräuchlichen Methoden. Biochem. Zeitschr. Bd. **8**, S. 212 (1908); Chem. Zentralblatt. 1908, Bd. **I**, S. 1494.

[6]) *G. A. Quincke*, Ein neuer Extraktionsapparat. Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genußm. Bd. **22**, S. 171 (1911).

[7]) *Th. B. Ford*, Ein erprobter Extraktionsapparat. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **34**, p. 552 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 349 (1912).

[8]) *G. M. Mac Nider*, Ein modifizierter Extraktionsapparat. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. **5**, p. 150 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 1561.

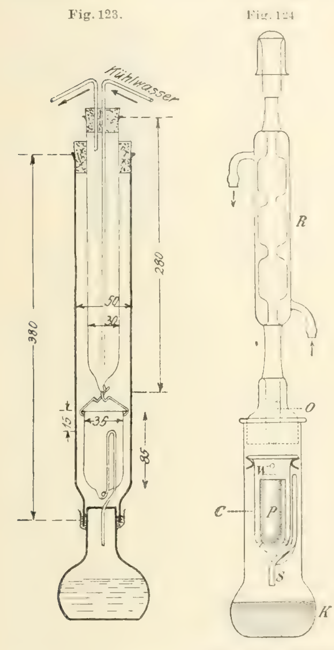
[9]) *J. Jacoby*, Neuer Extraktionsapparat. Gummi-Zeitg. Bd. **27**, S. 1870 (1913).

[10]) Vgl.: *H. Kantorowicz*, Über Erdöl und Erdwachs. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1565 (1913).

[11]) Siehe auch den zur Kautschuk-Extraktion vorgeschlagenen sehr praktischen Apparat: The India-Rubber Journal Bd. **47**, Heft 4, S. 16 (1914); Gummi-Zeitg. Bd. **28**, S. 954 (1914).

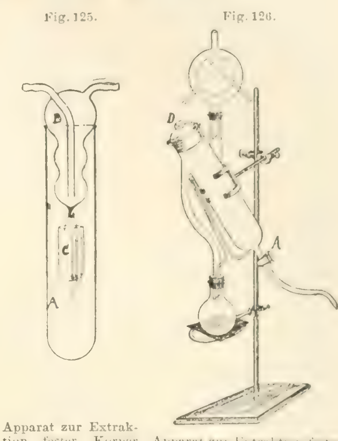
[12]) *J. Docters van Leeuwen*, Ein verbesserter Extraktionsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **31**, S. 350 (1907).

vor, unter der Hülse ein pfeifenkopfartiges gebogenes, mit Hahn versehenes Rohr derart anzubringen, daß man das abtropfende Extrakt außen auffangen kann. Auf diese Weise ist erstens jederzeit ohne weiteren Umbau der Apparatur eine bequeme Probenahme möglich, und zweitens ein bequemes Abdestillieren des Lösungsmittels nach beendigter Extraktion.



Apparat zur Extraktion fester Körper nach *De Koninck*.

Apparat zur Extraktion fester Körper nach *Kumagawa-Suto*.



Apparat zur Extraktion fester Körper nach *Ford*.

Apparat zur Extraktion fester Stoffe nach *Sanders*.

Eben dieses selbe doppelte Ziel auch bei den gewöhnlichen Soxhletapparaten zu erreichen, bezweckten eine große Reihe Vorschläge von anderen Seiten, nämlich von *Stein*[1]), *Sanders*[2]) (Fig. 126), *Silberrad*[3]), *Taurke*[4]), *Schmid*[5]) (Fig. 127) und *Werder*.[6]) Man kann das Ableitungsrohr für das hinaufdestillierte Lösungsmittel entweder am Boden des zylin-

[1]) *H. Stein*, Extraktions- und Destillationsrohr. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 1115 (1909).

[2]) *J. Mc C. Sanders*, Verbesserte Form eines Extraktionsapparates. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1194 (1910).

[3]) *O. Silberrad*, Verbesserter Soxhletapparat. Chem. News. Vol. **104**, p. 54 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 501 (1911).

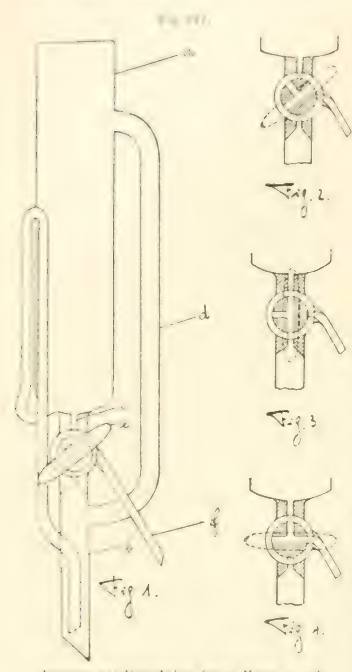
[4]) *F. Taurke*, Kombinierter Extraktions- und Abdestillierapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 214 und 355 (1912).

[5]) *H. Schmid*, Verbesserter *Soxhlet*scher Extraktionsaufsatz. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1249 (1912)

[6]) *Werder*, Über eine Abänderung am *Soxhlet*schen Extraktionsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 879 (1912).

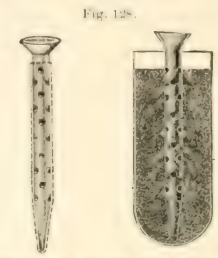
drischen Gefäßes, in dem sich die Hülse befindet, anbringen (Methode von *Stein, Sanders, Silkerrad, Schmid*) oder im Heberrohr (Methode von *Taurke, Wester*). Die erstere Bauart dürfte der zweiten vorzuziehen sein, weil sie ein vollständigeres Abdestillieren des Lösungsmittels gestattet und auch wohl weniger zerbrechlich ist. Ebenfalls ein bequemes Abdestillieren

Fig. 127.



Apparat zur Extraktion fester Körper nach *Schmid*.

Fig. 128.



Einsatzrohr für Soxhlets beim Extrahieren pulverförmiger Materialien nach *Kardos* und *Schiller*.

des Lösungsmittels nach beendigter Extraktion, nicht aber eine bequeme Probenahme während des Betriebes gestatten die Apparate, die *Bloom*[1]) und *v. d. Heide*[2]) (vgl. Bd. VI, S. 745, Fig. 306) vorschlugen.

Um bei der Extraktion leicht zusammenbackender Pulver (gepulverte Farbwurzel, fein gemahlener Leinsamen, Kakaopulver oder dgl.) im Soxhlet ein unvollständiges Eindringen des Lösungsmittels in das Material zu verhüten, empfahlen *Kardos* und *Schiller*[3]), ein siebartig durchlöchertes und mit einem dicht anliegenden Überzug aus Koliertuch versehenes Trichterrohr in das Extraktionsgut axial zur Hülse einzuführen (Fig. 128). Oft erreicht man denselben Zweck auch so, daß man einfach das auszuziehende Material mit Knochenkohle, grobkörnigem, ausgeglühtem Sand[4]), Glas-

[1]) *D. Bloom*, Kühler für Extraktionsapparate. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. 2, p. 166 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**. Rep. S. 217 (1910).

[2]) *R. v. d. Heide*, Verbesserter Rapidkühler und Extraktionsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 531 (1911).

[3]) *M. Kardos* u. *W. Schiller*, Verbesserte Methode zur Extraktion pulverförmiger Materialien. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 920 (1913).

[4]) Vgl. z. B.: *R. Clauser*, Über Neuerungen in der Indigoanalyse. Österr. Chem.-Zeitg. Bd. 2, S. 521 (1899); Chem. Zentralbl. 1899, Bd. **II**, S. 978. — *D. Holde*, Unter-

wolle oder dgl. vermengt und dadurch eine lockere poröse Struktur herbeiführt (vgl. oben).

Bull und *Gregg*[1]) empfahlen zur Behebung desselben Übelstandes, nicht Extraktionshülsen aus Filtrierpapier, sondern solche mit Wänden aus geleimtem Papier zu benutzen, und *Möllinger*[2]) machte den Vorschlag, um die Fettextraktion im *Soxhlet*schen Apparat intensiver zu gestalten, die gewöhnlichen Hülsen mit Einlage vor dem Gebrauch derart in eine Gelatinelösung zu tauchen, daß sie damit bis etwa 2 *cm* vom Boden imprägniert werden. Dies wird nach dem Trocknen wiederholt. Man erzielt so eine fast völlige Ätherdichtigkeit. Es empfiehlt sich dabei, das Heberrohr im Soxhletapparat so zu verkürzen, daß die Abheberung eintritt, sobald die Extraktionsflüssigkeit die Höhe des Extraktionsgutes erreicht hat. Die vorbehandelten Hülsen sind so dauerhaft, daß sie monatelang selbst täglichen Gebrauch gut aushalten.

Im Handel befinden sich auch Extraktionshülsen aus gereinigtem Bauxit, dem sogenannten Alundum[3]) (vgl. Bd. VI, S. 639). Die Masse, die aus der Tonerde unter Beigabe von keramischen Bindemitteln hergestellt wird, ist für Gase und Flüssigkeiten durchlässig, und infolge ihrer Festigkeit und Feuerbeständigkeit können die Hülsen leicht gereinigt und wieder benutzt werden.

Bei der Extraktion von rohem oder vulkanisiertem Kautschuk mit Azeton im Soxhlet zwecks quantitativer Bestimmung der Harzmenge findet oft ein Zusammenkleben des fein geschnittenen Analysenmaterials in der Soxhlethülse statt, wodurch der Extraktionsvorgang behindert wird. Um diesem Übelstand abzuhelfen, ist es ratsam, die Kautschukteilchen dünn geschichtet, so daß sie sich möglichst wenig berühren, auf einem Streifen Verbandgaze auszubreiten, das Ganze zusammenzuwickeln und die so erhaltene Rolle lose in die Soxhlethülse zu stellen.

Bei Analysen in der Öl- und Gummiindustrie ist es oft erforderlich, das Extrakt sogleich im Anschluß an die Extraktion am Rückflußkühler zu kochen, um es zu azetylieren oder zu verseifen. Man wendet in solchen Fällen entweder eine nach Art des Gräfeapparates (siehe oben, Fig. 121, S. 344) gebaute Konstruktion an und hängt nach beendigter Extraktion einfach die Extraktionshülse ab, oder man benutzt nach dem Vorschlage von *Klopstock*[4]) einen

---

suchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe. Berlin (Jul. Springer), 4. Aufl. 1913, S. 43.

[1]) *H. Bull* und *H. Gregg*, Kann die Intensität der Fettextraktion im *Soxhlet*schen Apparat erhöht werden? Tidsskrift for Kemi, Farmaci og Terapi. Kristiania **1912**, S. 321; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 133 (1913).

[2]) *J. Möllinger*, Erhöhung der Intensität im *Soxhlet*schen Apparat. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 443 (1913).

[3]) *P. A. Boeck*, Bemerkungen über eine neue Art eines Extraktionsgefäßes. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. 4, p. 303 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. 36, Rep. S. 353 (1912).

[4]) *H. Klopstock*, Neuerung am Extraktionsapparat nach *Soxhlet*. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, 991 (1913); vgl. auch: Verein. Fabriken f. Laboratoriumsbedarf. Zuschrift an die Redakt. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1290 (1913).

gewöhnlichen Soxhletapparat, dessen Schliffe oben (zwischen Kühler und Extraktionsgefäß) und unten (zwischen Extraktions- und Siedegefäß) genau gleich groß sind (Fig. 129). So kann man nach Schluß der Extraktion den Kühler ohne weiteres direkt auf den Kolben setzen und das Extrakt am Rückflußkühler kochen.

Zur Vermeidung von Kork- oder Kautschukstopfen, sowie eines Schliffes bei Extraktionsapparaten kann man die von *Knorr* (Fig. 130), von *De*

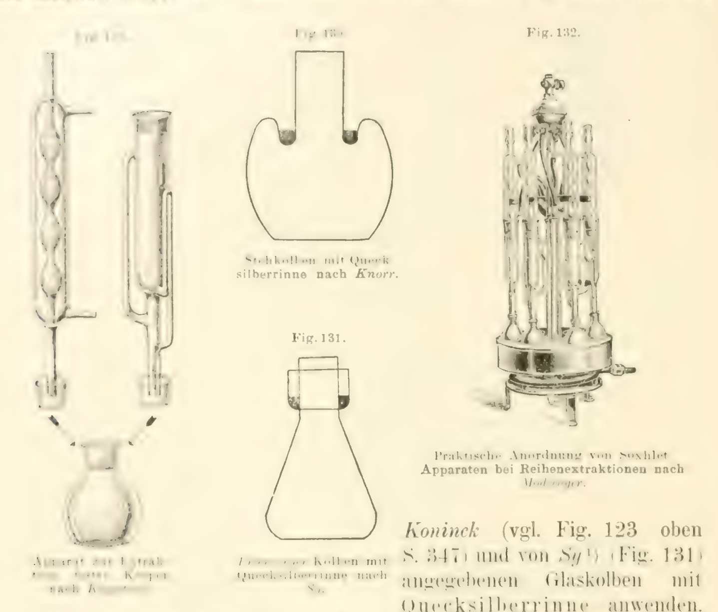


Fig. 129. Apparat zur Extraktion fester Körper nach K[illegible].

Fig. 130. Stehkolben mit Quecksilberrinne nach *Knorr*.

Fig. 131. Erlenmeyer-Kolben mit Quecksilberrinne nach *Sy*.

Fig. 132. Praktische Anordnung von Soxhlet-Apparaten bei Reihenextraktionen nach *Möllinger*.

Koninck (vgl. Fig. 123 oben S. 347) und von *Sy*[1]) (Fig. 131) angegebenen Glaskolben mit Quecksilberrinne anwenden.

Von *Frank*[2]) und *Shurawlew*[3]) wurden praktische Wärmeschutzmantel für Extraktionsapparate angegeben, von *Möllinger*[4]) eine praktische Anordnung des Kühlwasserzu- und -abflusses bei Massenbetrieb von Soxhlets (Fig. 132).

[1]) *A. P. Sy*, Quecksilberverschluß bei Fettextraktionsapparaten und neue Kolbenform. Journ. Ind. and Eng. Chem. 1909, p. 314; Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 305 (1909). — Vgl. auch *C. K. Francis*, Eine neue Form eines Extraktionsapparates. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. **3**, p. 673 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **I**, S. 186.

[2]) *L. Frank*, Wärmeschutzmantel für Extraktionsapparate. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. [illegible] (1911).

[3]) *B. Shurawlew*, Apparat zum Extrahieren bei hohen Temperaturen. Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. Bd. **43**, S. 1189 (1911); Chem. 1912, Bd. **I**, S. 187.

[4]) *J. Möllinger*, Kühlerbatterie für Soxhlet- und ähnliche Destillationsapparate. Chem.-Zeitg. Bd. 36, S. 1171 (1912).

Bezüglich der Extraktionsapparate von *Record*[1], *Auld* und *Pickles*[2], *Rözsényi*[3], *Wilson*[4], *Prager*[5], *Roberts*[6], *Walter* und *Goodrich*[7] sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Geschichtlich ist zur Entwicklung der Fettextraktion zu bemerken, daß gegenwärtig die Tendenz auf die Verwendung höherer Temperaturen und stärkerer Drucke gerichtet ist.[8])

Über den Betrieb von Extraktionsapparaten mit elektrischer Glühlampenheizung nach *Thörner-v. d. Heide* siehe Bd. I, S. 62 und Fig. 128, S. 64, ferner Bd. VI, S. 745, Fig. 306.

Zur Dichtung von Korken an Extraktionsapparaten kann man eine starke Zuckerlösung benutzen. Zucker löst sich nicht in den organischen Lösungsmitteln (Äther, Petroläther oder dgl.), läßt sich leicht wieder abwaschen, macht den Kork nicht spröde und brüchig und trocknet nicht unter Rissigwerden ein. — Aus der Korksubstanz selbst isolierten *Scurti* und *Tommasi*[9]) einige in Äther lösliche Fettsäuren.

Auf die neuen von *R. Willstätter* geschaffenen Methoden der Extraktion, wie sie sich in der Chlorophyllchemie so glänzend bewährt haben, näher einzugehen, würde hier zu weit führen. Es sei auf die Originalarbeiten verwiesen.[10])

4. Umkristallisieren (vgl. Bd. I, S. 185—197).

Es sei zunächst daran erinnert, daß die Umkristallisation als Reinigungsmethode in manchen Fällen völlig versagt. So können bekanntlich

---

[1]) *Fr. Record*, Ein Apparat für gleichzeitige Extraktion und Filtration. Chem. News. Vol. **97**, p. 280 (1908); Chem.-Zeitg. Bd. **32**, Rep. S. 441 (1908).

[2]) *S. M. J. Auld* und *S. S. Pickles*, Extraktionsapparat für Pflanzenprodukte usw. Chem. News. Vol. **99**. p. 242 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 305 (1909).

[3]) *J. Rözsényi*, Ein modifizierter Extraktionsapparat. Vegyeszeti Lapok Budapest 1911, Nr. 1; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 93 (1911).

[4]) *L. P. Wilson*, Extraktionsapparat. Journ. Soc. Chem. Ind. Vol. **31**, p. 97 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 353 (1912).

[5]) *A. Prager*, Extraktionsapparat. Zeitschr. öffentl. Chem. Bd. **15**, S. 396 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 593 (1909).

[6]) *N. Roberts*, Extraktionsapparat. Amer. Chem. Journ. Vol. **43**, p. 418 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 377 (1910).

[7]) *H. L. Walter* und *Chs. E. Goodrich*, Fettextraktionsapparat. V. St. Amer. Patent; Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 193 (1912).

[8]) *W. M. Booth*, Die Extraktion der Fette und Öle vom kommerziellen Standpunkte. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 99 (1910).

[9]) *F. Scurti* und *G. Tommasi*, Über die Bildung des Fettes im Kork und die Fellonsäure von *Kügler*. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 907 (1913). — Vgl. auch: *J. Herzog*, Über Äther pro narcosi. Apoth.-Zeitg. Bd. **29**, S. 68 (1914); Chem.-Zentralbl. 1914 Bd. I, S. 806. — *K. Feist*, Dasselbe, ebenda Bd. 25, S. 104 (1910); Chem.-Zentralbl. 1910, Bd. I, S. 1166.

[10]) Eine Übersicht über diese Arbeiten und eine Zusammenstellung der Literatur gab *E. W. Mayer*. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1341, 1354 und 1364 (1911). — Vgl. auch: *R. Willstätter*, Über Chlorophyll. Chem.-Zeitg. Bd. 37, S. 1131 (1913). — *R. Willstätter* und *A. Stoll*, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin (Jul. Springer) 1913.

Stoffe, welche Mischkristalle bilden, sehr schwer oder unter Umständen gar nicht durch Umkristallisieren voneinander getrennt werden.[1] Der nach mehrfachem Umkristallisieren konstant bleibende und scharfe Schmelzpunkt eines derartigen Gemisches ist dann ein trügerisches Zeichen dafür, daß eine reine und einheitliche Substanz vorliege. So haben z. B. Aminosäuren und Polypeptide die unerwünschte Eigenschaft, Mischkristalle zu bilden und sich gegenseitig in ihrer Löslichkeit zu beeinflussen. Produkte, die mit allen Vorsichtsmaßregeln isoliert waren und sicher einheitlich erschienen, entpuppten sich oft als Mischungen von Aminosäuren und Polypeptiden.[2]

Ferner stellte *Wegscheider*[3] folgendes fest: „Wenn zwei Isomere bei allen Temperaturen die Regel von *Carnelly* und *Thomsen* über das konstante Löslichkeitsverhältnis[4] genau befolgen, und wenn das Verhältnis der Löslichkeiten gleich ist der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches, so geben ihre Gemische beim Umkristallisieren neben anderen Fraktionen, die bestenfalls den einen der beiden Stoffe rein liefern können, ein Gemisch von scharfem Schmelzpunkte, welches beim Umkristallisieren höchstens mit Hilfe von Übersättigungserscheinungen (Impfen mit dem einen Isomeren) oder mechanisch (Schlämmen oder Auslesen) getrennt werden kann."

Auch ist von *Guye* gezeigt worden, daß es z. B. unmöglich ist, Kaliumchlorat von Kaliumchlorid zu trennen, so häufig auch das Gemisch umkristallisiert wird, wegen des Bestehens einer festen Lösung.[5] Beim Umkristallisieren gehärteter Fette kommt es nach *Normann* und *Hugel*[6] leicht vor, daß molekulare Gemische konstanter Zusammensetzung auskristallisieren und der Schmelzpunkt sich scheinbar nicht mehr ändert. In solchen Fällen ist es oft zweckmäßig, das Lösungsmittel zu wechseln. Während z. B. der Schmelzpunkt eines gehärteten Fettes nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 63° lag, stieg er durch nochmaliges Umkristallisieren aus Azeton sofort auf 76°.

Im übrigen sei bezüglich dieses Themas auf die Lehrbücher der physikalischen Chemie verwiesen (vgl. auch weiter unten, S. 419).

---

[1] Vgl. z. B.: *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1906 (Leipzig), Bd. **II** (3), S. 153.

[2] *E. Abderhalden*, Der gegenwärtige Stand der Eiweißchemie und ihre weitere Entwicklung. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1156 (1913).

[3] *Rud. Wegscheider*, Eine Fehlerquelle bei der Charakterisierung chemischer Individuen. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **80**, S. 509 (1912).

[4] *Carnelley* und *Thomsen*, Jahresber. f. Chem. 1888, S. 253; vgl. auch: *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. (Leipzig 1891), Bd. **I**, S. 1067.

[5] Vgl.: *R. Whytlaw-Gray* und *W. Ramsay*, Das Atomgewicht des Radiums. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **80**, S. 261 (1912). — Siehe auch: *J. Guareschi*, Eine neue Fehlerquelle bei Atomgewichtsbestimmungen. Atti della R. Accad. Scienze Turin. Bd. **48**; Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 173 (1914).

[6] *W. Normann* und *E. Hugel*, Zur Analyse gehärteter Öle. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 815 (1913).

Glänzende Erfolge hat die Umkristallisation als Trennungs- und Reinigungsmethode u. a. bei Forschungen auf dem Gebiete der seltenen Erden gezeitigt.[1])

Oft gelangt man erst durch eine große Reihe fraktionierter Umkristallisationen zum Ziele. So trennten *Dennis* und *Bennett*[2]) die Pikrate der seltenen Erden in 263 Kristallisationen, und *Thorpe*[3]) führte zwecks Trennung von Radium- und Baryumchlorid nach dem von Frau *Curie* vorgeschlagenen Verfahren nicht weniger als 9400 Umkristallisierungen (aus Salzsäure) aus, gegen Ende in Quarzgefäßen arbeitend. Die fraktionierte Kristallisation von Radium-Baryumgemischen leidet unter dem Übelstande, daß stets alle Fraktionen bis zu einem gewissen Grade radiumhaltig sind, weshalb sich die Substanz auf eine große Anzahl Fraktionen verteilt.[4]) Am reichsten an aktiven Stoffen sind die Kopffraktionen. Eine Trennung von Radium und Mesothorium ist auf diesem Wege bisher nicht gelungen. Unterwirft man aber bei der Aufarbeitung radioaktiver Gemische von einem gewissen Konzentrationsgrade ab an Stelle der verhältnismäßig leicht löslichen Chloride und Bromide andere ungleich schwerer lösliche Salze der aktiven Substanzen oder deren Gemenge mit Baryumsalz der fraktionierten Kristallisation, so gelingt es, in den Kopffraktionen das Mesothorium anzureichern, während das Radium hauptsächlich in der Mutterlauge verbleibt. Als brauchbar für dieses Verfahren erwiesen sich insbesondere die Bromate, Pikrate und Ferrocyanide.[5]) —

Aus der Theorie der Allotropie leitete *Smits*[6]) die folgenden, bei Umkristallisationen praktisch wichtigen Folgerungen ab.

Nach dem *Ostwald*schen Gesetz der Umwandlungsstufen scheidet sich bei plötzlicher Fällung eines allotropen Stoffes aus einer Lösung diejenige Modifikation ab, welche mit dem innerlichen Gleichgewicht in der Lösung übereinstimmt. Liegt dieses Gleichgewicht stark an der Seite derjenigen Pseudokomponente, welche in der metastabilen Modifikation vorherrscht, so wird sich der gefällte feste Stoff in die metastabile Form umwandeln und in dieser ausfallen. Liegen die verschiedenen Modifikationen

---

[1]) Vgl. z. B.: *R. J. Meyer*, Die neueste Entwicklung unserer Kenntnisse von den seltenen Erden. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 634 (1911); vgl.: Chem.-Zeitg. Bd 35, S. 604 (1911).

[2]) *M. Dennis* und *W. Bennett*, Fraktionierte Kristallisation der Pikrate der seltenen Erden. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 34, p. 7 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. 36, Rep. S. 149 (1912).

[3]) *R. Whytlaw-Gray* und *W. Ramsay*, l. c. S. 259.

[4]) *E. Ebler*, Über Neuerungen in der Technologie des Radiums und der Uranerze. Chem.-Zeitg. Bd. 37, S. 1189 (1913).

[5]) *Kunheim & Co.*, Anreicherung und Trennung von Radium und Mesothorium zugleich enthaltenden radioaktiven Substanzen. D. R.-P. 264.901; Chem.-Zeitg. Bd. 37, Rep. S. 549 (1913).

[6]) *A. Smits*, Das Gesetz der Umwandlungsstufen *Ostwalds* im Lichte der Theorie der Allotropie. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 84, S. 385 (1913); Chem.-Zentralbl. 1913, Bd. II, S. 1723.

eines Stoffes bezüglich ihrer Zusammensetzung weit auseinander, dann wird sich aus der unterkühlten Flüssigkeit diejenige Modifikation zuerst spontan abscheiden, deren Zusammensetzung derjenigen der Flüssigkeit am nächsten liegt. Bei freiwilliger Kristallisation einer übersättigten Lösung eines allotropen Stoffes wird das Auftreten der metastabilen oder stabilen Modifikation ausschließlich von dem innerlichen Gleichgewicht in der Lösung bestimmt.

Im Auge zu behalten ist bei Umkristallisationen, namentlich von Analysensubstanzen, stets die Möglichkeit, daß das Lösungsmittel in molekularer Bindung mit der Substanz mitauskristallisiert. Außer Wasser („Kristallwasser") scheinen eine große Zahl organischer Lösungsmittel zu solchen Verbindungen befähigt zu sein, z. B. Alkohol, Benzol, Nitrobenzol[1]), Pyridin[2]), Chloroform.[3]) Im allgemeinen entweicht das mitkristallisierte Lösungsmittel beim Erhitzen, besonders leicht im Vakuum. Um solche Molekularverbindungen rechtzeitig zu ermitteln und nicht falsche Analysenresultate zu erhalten, ist es ratsam, stets die lufttrockene Substanz zu wägen und auf etwaige Gewichtsverluste bei ihrem Verweilen im Vakuumexsikkator oder Luftbade zu achten.

Die genaue Feststellung des Gewichtsverhältnisses zwischen Substanz und mitauskristallisiertem Lösungsmittel bietet außerdem gelegentlich die Möglichkeit, das Molekulargewicht einer Verbindung zu bestimmen. Lösungsmittel und Substanz müssen ja dem Gewicht nach im Verhältnis ganzer Molekulargewichte stehen.

Untersuchungen über den Einfluß des Kristallwassergehalts auf die Reaktionsfähigkeit fester Körper veröffentlichte *Biltris.*[4])

Bei der Anwendung des Kristallisationsprozesses auf Flüssigkeiten ist zu unterscheiden:

1. Ausfrierenlassen (Umkristallisieren ohne besonderes Lösungsmittel),

2. die eigentliche Umkristallisation (unter Zusatz eines Lösungsmittels).

Nach der ersten Methode kann z. B. reines destilliertes Wasser[5]),

[1]) Siehe z. B.: *F. Sachs* und *R. Kempf*, Über den 2, 4-Dinitrobenzaldehyd (II. Mitteilung). Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **35**, S. 2710 (1902).

[2]) Vgl.: *R. Behrend*, Zur Kenntnis der β-Glukose. *Liebigs* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **377**, S. 220 (1910).

[3]) Siehe z. B.: *R. Anschütz*, Über die Darstellung von reinem Chloroform mittelst Salicylid-Chloroform. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **25**, S. 3512 (1892). — Derselbe, Über Salicylidbildung. *Liebigs* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **273**, S. 77 (1893).

[4]) *A. N. H. Biltris*, Reaktionen zwischen festen Körpern und der Einfluß von Kristallwasser. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1415 (1913).

[5]) Vgl. z. B.: *Iw. Kablukow*, *A. Solomonow* und *A. Galine*, Über Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in wässerigem Äthylalkohol. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **46**, S. 401 (1903).

sowie reines 100%iges Wasserstoffsuperoxyd[1]) und reines Brom[2]) hergestellt werden.

Ferner wird industriell reines p-Nitrotoluol aus dem gewöhnlichen technischen Nitrotoluol, das etwa 38% p-, 60% o- und 2% m-Nitrotoluol enthält, durch Abkühlung des Gemisches unter 0° und Absaugen des ausgeschiedenen Bestandteiles auf gekühlter Filterplatte dargestellt.[3]) Ähnliches gilt für die Gemische der drei isomeren Toluidine und Xylole.[3]) Auch Benzol[4]), Phenylhydrazin[5]), Eisessig[6]), Chloroform[7]), Ligroin[8]) und viele andere organische Flüssigkeiten werden zweckmäßig durch Ausfrierenlassen gereinigt. Selbst Gase können nach der Verflüssigung durch Ausfrierenlassen gereinigt werden, z. B. ist Argon bei —189·6° fraktioniert kristallisiert worden.[9])

Die zweite Methode: Umkristallisieren von erstarrten Flüssigkeiten aus organischen Lösungsmitteln ist oft bequemer als die erste Arbeitsweise und daher z. B. beim Phenylhydrazin vorzuziehen.[10]) Besonders wertvolle Dienste leistete diese Methode bei der Isolierung der Ketoform des Azetessigesters, die sich bei der Temperatur einer Äther-Kohlendioxydmischung (etwa —78°) in den meisten organischen Lösungsmitteln als schwer löslich erwies.[11])

a) Allgemeine Methodik der Umkristallisation (vgl. S. 186—187).

Von *Kunz-Krause*[12]) wurden Uhrgläser mit Ausguß (Fig. 133), sowie mit konzentrischer und radiärer Zonenteilung (Fig. 134) angegeben.

---

[1]) *H. Ahrle*, Synthese und Formel der *Caro*schen Säure (Monosulfopersäure). Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. **79**, S. 129 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, Bd. I, S. 1381. — *J. D'Ans* und *W. Friederich*, Synthese der *Caro*schen Säure und der Überschwefelsäure. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 1880 (1910). — Dieselben, Über Derivate des Hydroperoxyds. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. **73**, S. 326 (1912).

[2]) Vgl. z. B.: *W. Herz* und *W. Rathmann*, Die Addition von Brom an chlorierte Äthylenkohlenwasserstoffe. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **46**, S. 2588 (1913).

[3]) *H. W. Fischer*, Über das Gefrieren von Gemischen der isomeren Xylole, Nitrotoluole und Toluidine. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **16**, S. 161 (1910).

[4]) Vgl. z. B.: *A. W. Hofmann*, Reindarstellung des Benzols. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **4**, S. 163 (1871).

[5]) *Emil Fischer*, Schmelzpunkt des Phenylhydrazins und einiger Osazone. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 73 (1908).

[6]) Vgl.: *Rüdorff*, Über die Bestimmung des Eisessigs. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **3**, S. 392 (1870).

[7]) Nach *R. Pictet;* vgl.: *V. v. Richters* Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 11. Aufl. Bonn (F. Cohen) 1909, Bd. **I**, S. 274.

[8]) *J. Schmidlin* und *M. Huber*, Dinaphtyl-methan und Naphtofluoren. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 2831 (1910).

[9]) *Franz Fischer* und *V. Froboese*, Über die fraktionierte Kristallisation und das Atomgewicht des Argons. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **44**, S. 97 (1911).

[10]) *Emil Fischer*, l. c. S. 74.

[11]) *L. Knorr*, Studien über Tautomerie. IV. Mitt.: *L. Knorr*, *O. Rothe* und *H. Averbeck*, Desmotropie beim Azetessigester. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **44**, S. 1139 (1911).

[12]) *H. Kunz-Krause*, Über Uhrgläser mit Ausguß und mit konzentrischer und radiärer Zonenteilung für mikrochemische Reaktionen. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 207 (1912).

die sich u. a. bei Umkristallisierungen im kleinen Maßstabe zum bequemen Abgießen der Mutterlauge gut eignen.

Von *Kersten*[1] wurden Bechergläser, Abdampf- und Kristallisierschalen vorgeschlagen, deren Rand gegenüber der Schnauze einen zweiten Ausguß oder einige Einkerbungen trägt (Fig. 135). Auf diese Weise erhält der zum quantitativen Filtrieren notwendige Glasstab eine sichere Auflagestelle.

Fig. 133.

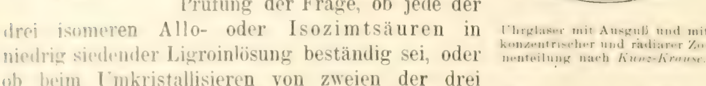


[illegible]

Fig. 134.

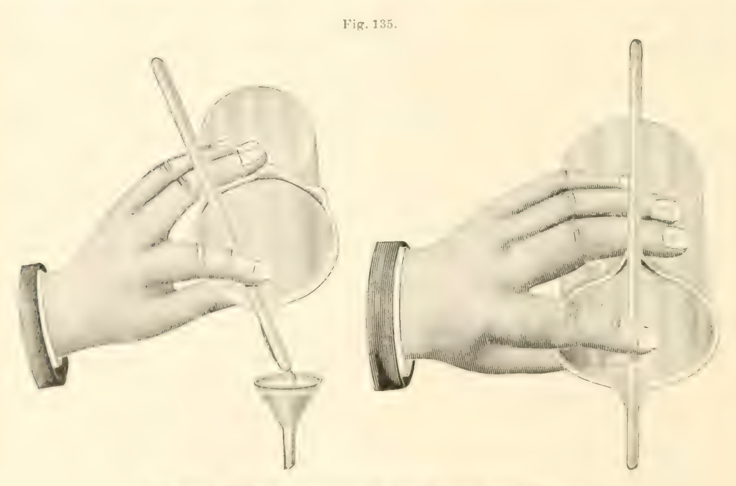


Uhrgläser mit Ausguß und mit konzentrischer und radiarer Zonenteilung nach *Kunz-Krause*.



Bei der experimentellen Prüfung der Frage, ob jede der drei isomeren Allo- oder Isozimtsäuren in niedrig siedender Ligroinlösung beständig sei, oder ob beim Umkristallisieren von zweien der drei Modifikationen stets eine Umwandlung in die bei 42° schmelzende Säure eintrete, kam es nach *van't Hoff* vor allem auf genügenden Ausschluß

Fig. 135.



Bechergläser mit Auflagerinne für den Glasstab nach *Kersten*.

von Kristallkeimen der einzelnen Modifikationen beim Umkristallisieren an. Zumal bei Anwendung der Filtration können bei so niedrig siedendem Lösungsmittel durch das Verdunsten leicht Kristallkeime über den Filterrand auch jenseits des Filters Impfungen hervorrufen, die den wahren

[1] *M. Kersten*, Analysenbechergläser und Abdampfschalen mit Auflage für den Glasstab. Chem. Ztg. Bd. 37, S. 898 (1913).

Sachverhalt vollkommen verschleiern. Eine praktische Arbeitsweise, nach der man in solchen Fällen verfahren kann, gaben *Liebermann* und *Trucksäß*[1]) an.

Geringe Verunreinigungen können den Kristallhabitus auffällig stark verändern[2]) (vgl. auch weiter unten, S. 366). Die Kenntnis dieser Tatsache ist oft praktisch sehr wichtig. In einer interessanten Abhandlung stellten z. B. *Riiber* und *Goldschmidt*[3]) fest, daß die Anwesenheit von etwa 0·3% o-Nitrozimtsäure in Zimtsäure genügt, um den Kristallhabitus der letzteren so wesentlich zu verändern, daß die Gegenwart einer neuen isomeren Zimtsäure vorgetäuscht wird. Auch Monochlorzimtsäure übt eine ähnliche Wirkung aus. Diese besteht darin, daß die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht auf eine bestimmte Fläche enorm verringert wird.

Als Beispiele für die schon erwähnte chemische Reinigungsmethode (vgl. Bd. I, S. 187): Überführung der zu reinigenden Substanz zunächst in eine andere chemische Verbindung, aus der das Ausgangsmaterial wieder leicht zurückgewinnbar ist, seien die folgenden Arbeiten erwähnt: Trennung der ortsisomeren Nitrobenzoësäuren durch fraktionierte Kristallisation ihrer Baryumsalze[4]), fraktionierte Fällung von Fettsäuregemischen mittelst Bleiazetats und Abscheidung der freien Fettsäuren aus den Salzen mittelst Salzsäure[5]) und Trennung der isomeren Chlorbenzoësäuren über ihre Hydroxylaminsalze.[6])

Die β-Strahlen des Radiums scheinen in manchen Fällen eine deutliche Beschleunigung der Kristallisationsgeschwindigkeit hervorzurufen, z. B. bei der Kristallisation geschmolzenen unterkühlten Schwefels. Röntgenstrahlen üben dagegen keine Wirkung aus, wahrscheinlich auch γ-Strahlen nicht.[7])

---

[1]) *C. Liebermann* und *H. Trucksäß*, Neue Umwandlungsfälle von Allo- und Isozimtsäure. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. **43**, S. 413 (1910).

[2]) Siehe z. B.: *R. Marc* und *W. Wenk*, Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen. III. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **68**, S. 104 (1909). — Vgl. ferner: *P. Semiatschenski*, Studien über die Kristallogenesis. I. Der Einfluß einer fremden Substanz auf die Kristallform. Die Kristallisation der Alaune. N. Jahrbuch f. Mineralogie. 1912, Bd. **II**, S. 2 u. 3; Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 9 u. 10.

[3]) *C. N. Riiber* und *V. M. Goldschmidt*, Über den Unterschied von Storaxzimtsäure und synthetischer Zimtsäure. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 461 (1910). Vgl. auch: *Emil Erlenmeyer* und *G. Hilgendorff*, Zur Zimtsäurefrage. Ebenda. Bd. **43**, S. 955 (1910).

[4]) *Peter Grieß*, Über die Bildung der Metanitrobenzoësäure beim Nitrieren der Benzoësäure. *Liebigs* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **166**, S. 131 (1873).

[5]) *H. Kreis* und *E. Roth*, Versuche über die fraktionierte Fällung von Fettsäuregemischen. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 58 (1913).

[6]) *W. Glund* und *R. Kempf*, Eine neue Methode der Darstellung von m-Chlorbenzoësäure und die Untersuchung ihres Hydroxylaminsalzes. Journ. of the Chem. Soc. of London. Vol. **103**, p. 1530 (1913).

[7]) *L. Frischauer*, Über einen Einfluß des Radiums auf die Kristallisationsgeschwindigkeit. Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **148**, p. 1251 (1909) und Le Radium. T. **6**, p. 161 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, Bd. **I**, S. 330.

Durch Radiumbestrahlung gelang es ferner *Doelter*[1], eine Anzahl kolloider Substanzen in die kristalloide Phase überzuführen. Da im allgemeinen kolloide Substanzen als labile Modifikationen die Tendenz haben, sich in kristalloide Körper als die stabile (oder metastabile) Phase umzuwandeln, diese Umwandlung aber häufig unendlich langsam verläuft, so liegt hier ebenfalls eine Kristallisationsbeschleunigung vor. Kolloides Selen, Eisentrisulfid, Bleisulfid und andere Stoffe lassen sich, einige Tage den Radiumstrahlen ausgesetzt, in die kristalline Phase überführen.[2] —

Von einer besonderen „Kristallisationskraft" kann man nach *Bruhns* und *Mecklenburg*[3]) nicht sprechen.

b) Lösungsmittel (vgl. S. 187—195).

Cohen[4]) stellte fest, daß die Löslichkeit von Kadmiumsulfat in Wasser bei 25° zunimmt, wenn man den Druck von 1 Atm. auf mehrere Hundert Atmosphären erhöht. Umgekehrt verhält sich Zinksulfat, dessen Löslichkeit bei Erhöhung des Druckes abnimmt.

An Mischungen von Lösungsmitteln sind u. a. die folgenden mit Erfolg angewendet worden:

Pyridin + Toluol[5]),
Azeton + Benzol oder Essigester + Ligroin[6]),
Äther + Petroläther,
Äthyl- und Methylalkohol + Chloroform[7]).

Über die elektrische Erregbarkeit von feuergefährlichen Lösungsmitteln haben *Richter* (Azeton[8]), Benzin[9]), *Dolezalek*[10]) (Benzol, Äther), *Russig*[11]) (Benzol, Äther) Arbeiten veröffentlicht. Nach *Richter*[9]) ist es

[1]) *C. Doelter*, Das Radium und die Farben. Einwirkung des Radiums und der ultravioletten Strahlen auf organische und anorganische Stoffe, sowie auf Mineralien. Dresden (Th. Steinkopff) 1910.

[2]) Vgl.: *Leitmeier*, Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **16**, S. 786 (1910).

[3]) *W. Bruhns* u. *W. Mecklenburg*, Über die sogenannte „Kristallisationskraft". Jahresber. d. Niedersachs. geolog. Ver. zu Hannover. Bd. **6**, S. 92 (1913); Chem. Zentralblatt 1914, Bd. **I**, S. 67.

[4]) *E. Cohen*, Der Einfluß des Druckes (bis 1000 Atmosphären) auf die Löslichkeit. Zeitschr. f. Elektrochemie. Bd. **15**, S. 600 (1909).

[5]) *C. Neuberg*, Reduktion von Aminosäuren zu Aminoaldehyden. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 962 (1908).

[6]) *L. J. Simon*, Über die Oxalessigsäure. Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **137**, p. 855 (1903); Chem. Zentralbl. 1904, Bd. **I**, S. 85.

[7]) *G. L. Schaefer*, Lösungsmittel für Alkaloide und Alkaloidsalze. Amer. Journ. Pharm. Vol. 85, p. 439 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1828.

[8]) *M. Richter*, Ist Azeton eine elektrisch erregbare Flüssigkeit? Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1375 (1911).

[9]) *M. M. Richter*, Über die elektrische Erregbarkeit des Benzins. Chem. Ind. Bd. **35**, S. 833 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 107 (1913).

[10]) *F. Dolezalek*, Ein weiteres Gutachten über die elektrische Erregung von Flüssigkeiten. Chem. Ind. Bd. **36**, S. 33 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 179 (1913).

[11]) *F. Russig*, Über elektrische Erregung von Flüssigkeiten. Chem. Ind. Bd. **36**, S. 62 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 179 (1913).

belanglos, daß die elektrisch erregbaren Flüssigkeiten Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff usw. beim Erden der mit ihnen in Berührung befindlichen Metallteile eine unwesentlich höhere Spannung annehmen: nicht die Flüssigkeitselektrizität, sondern die Metallelektrizität ist gefährlich. Selbst bis auf 5000 Volt geladenes Benzin gibt beim Berühren mit der Hand keine sichtbaren Funkenstrecken. Die bisherigen Brände verliefen in der Tat stets so, daß beim Berühren des Metalles, nicht des Benzins, die Entflammung eintrat.

Von Arbeiten über neue zum Umkristallisieren angewendete oder dazu geeignete Lösungsmittel seien die folgenden erwähnt: Azetylchlorid (als Umkristallisationsmittel für Hippurylchlorid[1]), Formamid[2], Amylazetat[3], Aluminiumbromid (Lösungsmittel z. B. für p-Dibrombenzol und Dimethylpyron[4]). Indanthren löst sich in allen bekannten, auch den höchstsiedenden Lösungsmitteln ganz außerordentlich schwer, kristallisiert aber aus kochendem Chinolin in prächtigen, kupferglänzenden Nadeln.[5]) Indigo wird leicht von siedendem Naphtalin gelöst[6]) (vgl. ferner oben, S. 326, unter „Extrahieren von festen Körpern").

Nach *Hesse*[7]) sind die Alkyl- und Arylester der Phtalsäure, sowie deren Gemische gute Lösungsmittel für die verschiedenartigsten Stoffe, z. B. für fette und ätherische Öle, Riechstoffe u. dgl., insbesondere aber für Harze.

Über die geeignetsten Lösungsmittel für Alkaloide und Alkaloidsalze berichtete *Schaefer*.[8])

α) *Äther.*

Bei Umkristallisationen aus ätherischer Lösung wird gelegentlich die folgende Methode gute Dienste leisten können. Man stellt zunächst eine alkoholisch-ätherische Lösung der Substanz her und bringt dann diese Lösung durch vorsichtiges Herausschütteln des Alkohols mit Wasser in

---

[1]) *Emil Fischer*, Synthese von Polypeptiden. IX. Chloride der Aminosäuren und ihrer Azylderivate. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 38, S. 613 (1905).

[2]) *P. Walden*, Über Formamid als wasserähnliches Lösungsmittel. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 374 (1911).

[3]) *F. Koelsch*, Gesundheitsschädigungen durch Amylazetat. Kunststoffe 1912, S. 477.

[4]) *W. A. Isbekoff* und *W. A. Plotnikoff*, Aluminiumbromid als Lösungsmittel. Journ. Russ. Phys. chem. Ges. Bd. 43, S. 18 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. 35, Rep. S. 277 (1911).

[5]) Vgl. z. B.: *R. Bohn*, Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 43, S. 999 (1910).

[6]) *R. Clauser*, Über Neuerungen in der Indigoanalyse. Österr. Chem.-Zeitg. Bd. 2, S. 521 (1899); Chem. Zentralbl. 1899, Bd. II, S. 978.

[7]) *A. Hesse*, Benutzung von Alkyl- und Arylestern der Phtalsäure oder von Gemischen solcher Ester als Lösungsmittel. D. R.-P. 227.667; Chem.-Zeitg. Bd. 34, Rep. S. 596 (1910).

[8]) *G. L. Schaefer*, Lösungsmittel für Alkaloide und Alkaloidsalze. Amer. Journ. Pharm. Vol. 85, p. 439 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. II, S. 1828.

den Zustand der Übersättigung, bis das Einsetzen der Kristallisation erreicht ist. Auf diesem Wege glückte die Darstellung der kristallisierten Cholsäure[1] und ferner des kristallisierten Bufotalins[2], jenes in den Hautdrüsen der Kröten aufgefundenen Giftstoffes.[3]

Eine ausführliche Besprechung der Methoden zur Prüfung und Reinigung von Äther veröffentlichten *Baskerville* und *Hamor*[4], und zwar wurden u. a. behandelt: Die Bestimmung und die Entfernung von Wasser und Alkohol in Äther, die Zersetzung des Äthers beim Aufbewahren in Blechkannen und die Bestimmung von Vinylalkohol in Äther, Prüfung auf die Anwesenheit von Superoxyden, Azeton und Formaldehyd in Äther, Vorschriften für die Untersuchung von Äther für medizinische und für chemische Zwecke.

Auch *Frerichs*[5] besprach die Methoden der Prüfung von Äther und erläuterte im einzelnen genauer die Siedepunktsbestimmung und den Nachweis von Azeton in Äther.

Eine Methode, den käuflichen Äther zum Zwecke der Gewinnung von Narkoseäther zu reinigen, gab *Guérin*[6] an: Man schüttelt den käuflichen Äther so oft je $1/2$ Stunde lang mit 3 Vol.-% des sauren Merkurisulfatreagenses von *Denigès* durch, bis nur noch ein weißer oder gar kein Niederschlag mehr entsteht, dekantiert darauf den Äther, filtriert ihn und bringt ihn mit einem großen Überschuß von getrocknetem, gelöschtem Kalk und pulverisiertem Chlorkalzium auf längere Zeit in Berührung, wobei man häufig umschüttelt. Schließlich wird der Äther abfiltriert und destilliert.

Man sollte Äther (ebenso Azeton und vielleicht auch Benzol; siehe weiter unten) im Laboratorium stets in dunklen Flaschen oder an lichtgeschützten Orten aufbewahren.

Genaue Messungen der Löslichkeit von Äther in Wasser wurden von *Osaka*[7] durch Bestimmung des Brechungsvermögens ausgeführt:

Temperatur:	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Löslichkeit:	13·14	11·18	9·55	8·22	7·08	6·16	5·39%

[1] *H. Wieland* u. *F. J. Weil*, Untersuchungen über die Cholsäure. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. **80**, S. 287 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 1286.

[2] *H. Wieland* u. *F. J. Weil*, Über das Krötengift. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **46**, S. 3316 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 678 (1913).

[3] Vgl. dieses Handb. Bd. **II**, S. 848.

[4] *Ch. Baskerville* und *W. A. Hamor*, Die Chemie der Anästhetika. I. Äthyläther. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. **3**, p. 301 und 378 (1911). — Vgl. auch: Dieselben, Die Untersuchung von Äthyläther. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 669 (1910).

[5] *G. Frerichs*, Die Prüfung des Äthers. Apoth.-Zeitg. Bd. **28**, S. 628 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1255.

[6] *G. Guérin*, Reinigungsverfahren des käuflichen Äthers zum Zwecke der Gewinnung von Narkoseäther. Journ. Pharm. et Chim. [7], T. **6**, p. 212 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 1575.

[7] *Y. Osaka*, Die Löslichkeit von Äther in Wasser. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 623 (1909). — Vgl. auch: Derselbe, Bestimmung der Löslichkeit einer gegebenen Substanz mit Hilfe des *Pulfrich*schen Refraktometers. Mem. Coll. Eng. Kyoto. Bd. **1**, S. 290 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, Bd. **II**, S. 93.

Umgekehrt den Wassergehalt in Äther kann man nach *Dan Tyrer*[1]) sehr genau in der Weise ermitteln, daß man die Löslichkeit von Kadmiumjodid in dem betreffenden Äther feststellt: Diese Substanz ist in völlig trockenem Äther praktisch unlöslich. Bei Zusatz von 0·1% Wasser zu trockenem Äther nimmt die Löslichkeit um etwa 0·64 Einheiten zu.

Mit Salpetersäure geht Äther eine unbeständige Molekularverbindung von der Formel: $(C_2H_5)_2O \cdot HNO_3$ ein. Hierauf ist beim Ausäthern salpetersäurehaltiger Lösungen zu achten. Man erhält in solchen Fällen nach *Cohen* und *Gatecliff*[2]) nach dem Entwässern und Entfernen des Äthers auf dem Wasserbade geringe Mengen einer gelben Flüssigkeit, die sich beim stärkeren Erhitzen oder auch freiwillig nach kurzer Zeit unter kleinen Explosionen und Entwicklung nitroser Dämpfe zersetzt.

Zum Trocknen ätherischer Lösungen darf man sich nach Beobachtungen *v. Brauns* nicht des Phosphorpentoxyds bedienen, da dann leicht phosphorhaltige Schmieren (Metaphosphorsäureester) entstehen.[3])

Beim Filtrieren ätherischer Lösungen beobachtet man häufig am Rande des Filters, wo die Verdunstung des Äthers besonders rasch erfolgt und die Verdunstungskälte daher besonders groß ist, die Bildung eines kristallinischen (nur unter —3·5° beständigen) Anfluges. Es besteht dieser nach *Tanret*[4]) aus einer Molekularverbindung von Äther (1 Mol.) und Wasser (2 Mol.): $C_4H_{10}O + 2H_2O$.

Daß der gewöhnliche Äther infolge beim Stehen gebildeter Verunreinigungen kräftig oxydierend wirken kann, geht u. a. daraus hervor, daß Indigolösung ziemlich rasch entfärbt wird, wenn man sie in einem Extraktionsapparat für Flüssigkeiten (vgl. oben, S. 335 ff.) mit Äther behandelt[5]). Daß ein derartiger — wahrscheinlich peroxydhaltiger — Äther zu heftigen Explosionen Anlaß zu geben vermag, sei hier nochmals hervorgehoben[6]) (vgl. auch oben, S. 326).

Bewahrt man Äther in Flaschen auf, die mit Korkstopfen verschlossen sind, so entzieht der Äther der Korksubstanz in kurzer Zeit Stoffe, die mit Kalilauge eine Gelbfärbung geben.[7])

---

[1]) *Dan Tyrer*, Methode zur genauen Bestimmung von Spuren von Wasser im Äther. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 768 (1911).

[2]) *J. B. Cohen* und *J. Gatecliff*, Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes; Verbindungen der Äther mit Salpetersäure. Proceedings Chem. Soc. Vol. **20**, p. 194 (1904); Chem. Zentralbl. 1905, Bd. **I**, S. 231.

[3]) *K. Langheld*, Über Metaphosphorsäure-äthylester und dessen Anwendung in der organischen Chemie. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 1858 (1910).

[4]) *C. Tanret*, Über ein Hydrat des Äthers. Compt. rend. de l'Acad. des sciences de Paris. T. **86**, p. 765 (1878) und Bull. de la Soc. chim. de Paris. [2]. T. **30**, p. 505 (1878); Chem. Zentralbl. 1878, S. 338.

[5]) Bisher noch nicht veröffentlicht.

[6]) Vgl. auch z. B.: *G. Kassner*, Beitrag zur Kenntnis des Äthers. Arch. Pharm. Bd. **250**, S. 436 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 566 (1912).

[7]) *J. Herzog*, Über Äther pro narcosi. Apoth.-Zeitg. Bd. **29**, S. 68 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 806. — Vgl. auch: *K. Feist*, dasselbe, ebenda. Bd. **25**, S. 104 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **I**, S. 1166. — *F. Scurti* u. *G. Tommasi*, Über die

β) *Azeton.*

Azeton löst die meisten öligen, harzigen Schmieren und eignet sich daher oft vorzüglich dazu, Kristalle von anhängender Schmiere zu befreien.

Nach den lichtchemischen Untersuchungen von *Ciamician* und *Silber*[1]) zerfällt Azeton bei der Autoxydation im Licht hydrolytisch in Ameisensäure und Essigsäure:

$$CH_3 . CO . CH_3 \longrightarrow CH_3 . COOH + H . COOH.$$

Die Autoxydation im Licht, d. h. die durch Licht bewirkte Aufnahme von freiem Sauerstoff, führt mithin in diesem Fall, wie auch sonst vielfach, zu denselben Produkten, die rein chemisch nur durch Anwendung starker Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Kaliumpermanganat, zu erzielen sind.

Auch nach *Batik*[2]) wird Azeton durch Belichtung mit Sonnenstrahlen sehr rasch zersetzt. Schon eine Bestrahlung von 3 Minuten Dauer genügt, um reinem Azeton die Eigenschaft zu verleihen, Permanganatlösung fast sofort zu entfärben. Bei direkter Sonnenbestrahlung schützen auch farbige Flaschen nicht vor Zersetzung. Von der englischen Regierung wird von reinem Azeton gefordert, daß 100 *cm*³ beim Versetzen mit 1 *cm*³ 1⁰/₀iger Permanganatlösung die charakteristische Rotfärbung mindestens ¹/₂ Stunde (bei 15·5⁰) behalten.

Ein neues Reinigungsverfahren für Azeton schlugen *Shipsey* und *Werner*[3]) vor: Beim Abkühlen einer Lösung von Natriumjodid in Azeton auf —8⁰ kristallisiert eine Verbindung $NaJ . 3\,C_3H_6O$ aus, die beim Erhitzen reines Azeton abgibt. Auf diese Weise erhält man ein ebenso reines Azeton, wie aus dessen Bisulfitverbindung.

Bezüglich eines billigen Azetonersatzes, der aus zusammengesetzten Estern zu bestehen scheint und bei 51—75⁰ siedet, sei auf die Literatur verwiesen.[4])

γ) *Butanon* (Methyläthylketon).

Dieses nächste Homologe des Azetons zeichnet sich durch ein sehr großes Lösungsvermögen für Mineralöldestillate aus und erwies sich u. a.

Bildung des Fettes im Kork und die Fellonsäure von *Kügler*. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 907 (1913).

[1]) *G. Ciamician* und *P. Silber*, Chemische Wirkungen des Lichtes. V. Mitt. Atti R. Accad. dei Lincei Roma. [5]. Vol. **12**. I. p. 235 und Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **36**, S. 1582 (1903); Chem. Zentralbl. 1903, Bd. **I**, S. 1398. — *G. Ciamician*, Dasselbe, Chem.-Zeitg. Bd. **30**, S. 418 (1906). — *G. Ciamician* und *P. Silber*, Chem. Lichtwirkungen, 11. Mitt., Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **40**, S. 2415 (1907). — Dieselben, Über Autoxydation einiger Ketone im Lichte. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1236 (1913) und Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **26**, S. 541 (1913). — Dieselben, Chemische Lichtwirkungen. XXVII. Autooxydationen V. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **46**, S. 3077 (1913).

[2]) *Batik*, Über die schädliche Einwirkung der Sonnenstrahlen auf Azeton. Chem.-Zeitg. Bd. 34, S. 735 (1910). — Vgl. auch: *R. Gebhard*, Photochemische Reaktionen bei der täglichen Laboratoriumsarbeit. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1269 (1910).

[3]) *K. Shipsey* und *E. A. Werner*, Die Reinigung des Azetons mit Hilfe von Natriumjodid. Journ. Chem. Soc. London. Vol. **103**, p. 1255 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1132 und Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 738 und 1274 (1913).

[4]) Vgl.: *C. Pirst*, Ein Azetonersatz. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 299 (1913).

für die Ausscheidung von Asphalt aus dunklen Mineralölen als sehr vorteilhaft.[1])

δ) Äthylalkohol.

Um Äthylalkohol von Aldehyd zu befreien, verfährt man nach *Plücker*[2]) am einfachsten so, daß man den Alkohol mit 6—7% Ätzkali versetzt, darauf 8—10 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhält und schließlich destilliert. Alkoholische Kalilauge, die mit einem so gereinigten Alkohol hergestellt wird, zeigt selbst noch nach einem Jahre nur einen schwach gelben Stich, gleichgültig, ob man das Alkali in der Kälte oder in der Wärme gelöst hatte. Zum Entwässern von Äthylalkohol eignet sich nach demselben Verfasser am besten das von *Winkler* empfohlene metallische Kalzium (in geraspeltem Zustand).[3]) 1 *l* des gewöhnlichen absoluten Alkohols wird mit 20 *g* Kalzium mehrere Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt und dann destilliert. Man erhält so gewöhnlich einen 99·9%igen Alkohol.

Nach *Lenz*[4]) wird Weingeist durch Stehenlassen mit Silbernitrat und Lauge und darauffolgende Destillation aldehydfrei gemacht.

Einen Destillationsapparat zur Gewinnung absoluten Alkohols beschrieb *Mc Kee.*[5])

Um Alkohol auf Wassergehalt zu prüfen, kann man ihn auf Kalziumkarbid gießen (vgl. auch unten, S. 417); wasserhaltiger Alkohol entwickelt Azetylen, wasserfreier greift es in der Kälte nicht an.[6]) Man kann auf diese Weise aus gewöhnlichem Spiritus absoluten Alkohol gewinnen, der jedoch einen schwer entfernbaren Geschmack und Geruch nach organischen Schwefelverbindungen besitzt.[7]) Auf der Bläuung von wasserfreiem Kupfersulfat durch wasserhaltigen Alkohol beruht ein älterer, nicht sehr scharfer Nachweis von Wasser in Alkohol.[8])

---

[1]) *F. Schwarz*, Verfahren zur Bestimmung des Asphaltgehaltes von Mineralölen, Erdölpechen u. dgl. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1417 (1911).

[2]) *W. Plücker*, Die Darstellung reinen Äthylalkohols. Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genußmittel. Bd. **17**, S. 454 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 125 (1909).

[3]) Bezugsquelle z. B.: *E. Merck* in Darmstadt.

[4]) *W. Lenz*, Mikrochemische Reagenzien. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **52**, S. 90 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 89 (1913). — Vgl. auch: *F. Emich*, Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1502 (1913).

[5]) *R. Mc Kee*, Ein Destillationsapparat zur Gewinnung absoluten Alkohols. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **4**, p. 46 (1912).

[6]) *P. Yvon*, Über die Anwendung des Kalziumkarbids zur Darstellung von absolutem Alkohol. Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **125**, p. 1181 (1897); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. **I**, S. 319.

[7]) *E. Ostermayer*, Zur Darstellung von absolutem Alkohol mittelst Kalziumkarbid. Pharm.-Zeitg. Bd. **43**, S. 99 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. **I**, S. 658. Siehe aber auch: *D. Vitali*, Über die Anwendung von Kalziumkarbid zur Darstellung von absolutem Alkohol und zum Nachweis von Wasser in Alkohol, Äther, Chloroform etc. Boll. Chim. Farm. Bd. **37**, S. 257 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. **I**, S. 1225.

[8]) Vgl. z. B.: *V. Meyer* u. *P. Jacobson*, Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. Bd. **1**, 1. Teil, S. 230, Leipzig, Veit & Co. (1907).

Eine neue Methode zur Bestimmung von Wasser in Alkohol auf Grund der Löslichkeitskurve von Kaliumfluorid in Alkohol-Wassermischungen gaben ferner *Frankforter* und *Frary*[1] an (vgl. S. 334, 386 u. 418).

Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Methylalkohol in Äthylalkohol sind eine stattliche Reihe von Arbeiten erschienen[2], namentlich seitdem dieses Thema durch die Massenvergiftungen in einem Berliner Asyl für Obdachlose um die Jahreswende 1911/12 aktuell geworden ist (vgl. auch unten S. 373).

Fällt eine in Wasser gelöste Substanz auf Alkoholzusatz amorph aus, so empfiehlt es sich, folgenden Kunstgriff anzuwenden, um das Material in Form von Kristallen zur Abscheidung zu bringen. Man überschichtet vorsichtig die Lösung mit Alkohol und läßt das Ganze an einem erschütterungsfreien Orte stehen. In dem Maße, wie der Alkohol in die wässerige Lösung hineindiffundiert, wird sich die Substanz ganz langsam und darum oft in schönen großen Kristallen an der Trennungsfläche der Schichten ausscheiden.

Bezüglich der Desinfektionskraft von wässerigem Alkohol sei hier folgendes eingeschaltet: Nach *Beyer*[3] erwies sich 70%iger Alkohol am stärksten desinfizierend, und zwar 30mal stärker als 60%iger und über 40mal stärker als 80%iger Alkohol. Konzentrationen jenseits 60 und 80% zeigten sich überhaupt wirkungslos, und absoluter Alkohol wirkte bei Fernhaltung jeder Feuchtigkeit sogar konservierend auf Bakterien. Eau

---

[1] *G. B. Frankforter* und *F. C. Frary*, Gleichgewicht in Systemen, die Alkohole, Wasser und Salze enthalten, mit einer neuen Methode der Alkoholanalyse. Journ. of Physical. Chem. Vol. **17**, p. 402 (1913); Chem. Zentralbl. 1913. Bd. **II**, S. 421. — Über weitere Methoden des Wassernachweises in Alkohol siehe: *D. Mendelejew*, Über die Verbindungen des Alkohols mit Wasser. *Poggendorff*s Annal. d. Physik u. Chem. Bd **138**, S. 246 (1869). — *Ad. Claus*, Zur Kenntnis des Anthrachinons. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **10**, S. 927, Fußnote 1 (1877). — *L. Crismer*, Über das flüssige Paraffin; seine Anwendung als Reagens auf das Wasser des Alkohols, des Äthers und Chloroforms; seine Anwendung zur Darstellung der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure und der Jodalkyle. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **17**, S. 650 (1884). — Derselbe, Physikalische Konstanten, kritische Lösungstemperatur und osmotischer Druck. Bull. de l'association belge des Chimistes. T. **16**, p. 83 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, Bd. **II**, S. 3. — *Th. Evans* u. *W. C. Fetsch*, Magnesiumamalgam als Reduktionsmittel. Journ. Americ. Chem. Soc. Vol. **26**, p. 1158 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, Bd. **II**, S. 1383.

[2] Siehe z. B.: *A. Vorisek*, Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol. Journ. Soc. Chem. Ind. Vol **28**, p. 823 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 489 (1909). — *E. Schmoeckel*, Nachweis des Methylalkohols. Pharm. Zentralh. Bd. **54**, S. 709 (1913); Chem.-Zeitg. Bd **37**, Rep. S. 525 (1913). — *P. Szeberényi*, Zur quantitativen Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol in Gemischen beider Alkohole. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 757 (1913). — *B. Wagner* und *E. Evers*, Nachweis von Methylalkohol mit dem Refraktometer. Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genußmittel. Bd. **26**, S. 310 (1913). — *H. Ohlsson*, Der Holzgeist als Branntweinvergällungsmittel. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. Bd **26**, S. 129 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 157 (1914). — Siehe ferner *H. Bauer*, Analytische Chemie des Methylalkohols. Stuttgart (F. Enke) 1913.

[3] *Th. Beyer*, In welcher Konzentration tötet wässeriger Alkohol allein oder in Verbindung mit anderen desinfizierenden Mitteln Entzündungs- und Eiterungserreger am schnellsten ab? Zeitschr. f. Hyg. Bd. **70**, S. 225 (1911).

de Cologne ist stärker bakterizid als Alkohol von entsprechender Verdünnung.

Nach *Frey*[1]) beruht die bakterientötende Optimumwirkung gerade von 70%igem Alkohol darauf, daß nur mittlere Konzentrationen von Alkohol trockenes Eiweiß im Sinne der Koagulation verändern, so daß es nach der Vorbehandlung im Wasser nicht aufquillt und sich löst. Das Maximum dieser koagulierenden Wirkung liegt zwischen 60 und 70%.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol in Wasser-Alkoholgemischen untersuchte *Kilpi*.[2])

ε) *Benzol.*

Zur quantitativen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol gab *Weiß*[3]) eine einfache Methode an. Sie beruht auf der Überführung des Schwefelkohlenstoffes mittelst einer gesättigten alkoholischen Kalilauge in xanthogensaures Kalium und Oxydation dieses Salzes mit Hilfe von Bromwasser in stark alkalischer Lösung zu Kaliumsulfat, das in der üblichen Weise als Baryumsulfat gewogen wird:

$$CS_2 \longrightarrow CS\begin{matrix} \diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown SK \end{matrix} \longrightarrow K_2SO_4.$$

Einen Apparat zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Handelsbenzol empfahl *Schenk*.[4])

Beim Stehen im Licht bilden sich sowohl in Benzol wie Xylol Superoxyde, Phenol u. dgl.[5]) Man bewahre daher auch diese Lösungsmittel vor Licht geschützt auf.

Benzoldämpfe wirken giftig.[6])

---

[1]) *E. Frey*, Warum wirkt gerade 70%iger Alkohol so stark bakterizid? Deutsche med. Wochenschr. Bd. **38**, S. 1633 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 75 (1913). — Siehe ferner: *S. Tijmstra*, Warum hat die bakterizide Wirkung des Alkohols den höchsten Intensitätsgrad erreicht bei einer Konzentration von 70%? Folia Microbiologica. Holländ. Beitr. z. ges. Mikrobiologie. Bd. **2**, S. 1 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 486.

[2]) *S. Kilpi*, Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **86**, S. 427 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 955.

[3]) *J. M. Weiß*, Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **1**, p. 604 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 489 (1909).

[4]) *K. Schenk*, Neuer Apparat zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Handelsbenzol. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **27**, Aufsatzteil S. 152 (1914).

[5]) Vgl. z. B.: *K. Gebhard*, Photochemische Reaktionen bei der täglichen Laboratoriumsarbeit. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1269 (1910). — Siehe auch: *W. D. Bancroft*, Die photochemische Oxydation von Benzol. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **25**, S. 2460 (1912).

[6]) Siehe u. a.: *Curschmann*, Die gewerblichen Vergiftungen mit Benzol und seinen Derivaten und dessen Frühdiagnose. D. Vierteljahrsschr. öff. Ges.-Pfl. 1911, S. 225; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 590 (1911). — *K. B. Lehmann*, Exp. Studien über den Einfluß techn. und hyg. wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. XXIV—XXIX. Die Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Xylol, Leichtbenzin und Schwerbenzin. Archiv f. Hyg. Bd. **75**, S. 1 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 466 (1912). — *Beisch*, Beitrag zur Kasuistik der Benzoldampfvergiftung. Münchener med. Wochenschr. 1912, S. 2286; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 145 (1913). — Über einen Todesfall infolge Einatmens von Benzoldämpfen siehe z. B.: Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 120 (1913).

Nach *Selling*[1] ist Benzol ein mächtiges Leukotoxin, das nicht nur die Leukocyten zerstört, sondern auch die hämatopoetischen (blutbildenden) Organe (Knochenmark) angreift. —

Die Alkalimetalle wirken auf Benzol um so leichter ein, je größer ihre Oxydierbarkeit ist. Cäsium reagiert mit Benzol wahrscheinlich unter Bildung von Cäsiumphenyl ($C_6H_5 . Cs$), das sich in Gegenwart von Wasser in Diphenyl und Cäsiumhydrat zersetzt.[2]

Über die Löslichkeit von Wasser in Benzol liegen genaue Angaben von *Groschuff*[3] vor. Über das Trocknen von Benzol siehe unten den Abschnitt: „Entwässern organischer Flüssigkeiten" (S. 412 und 418).

ζ) *Wasser.*

Einige Farbstoffe vermindern die Geschwindigkeit der Kristallisation aus wässerigen Lösungen sehr stark, ja können sie praktisch vollständig hemmen. Gleichzeitig üben solche Farbstoffe einen deutlichen Einfluß auf den Habitus der aus ihren Lösungen gezogenen Kristalle aus.[4] —

Leicht zersetzliche Säureamide werden am besten aus Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, umkristallisiert.[5]

η) *Ameisensäure.*

Ameisensäure — in konzentrierter Form oder auch etwa 95%ig — ist als Lösungsmittel bei Umkristallisationen nach *Aschan*[6] ebensogut anwendbar wie Eisessig, zeigt aber, als einfacher zusammengesetzter organischer Körper vom Wassertypus, in vielen Fällen ein größeres Lösungsvermögen als Eisessig. Als weitere Vorteile der Ameisensäure kommen hinzu ihre größere Flüchtigkeit im Wasserbade und bei gewöhnlicher Temperatur, sowie ihre Fähigkeit, gut ausgebildete, nicht selten große Kristalle zu erzeugen. Allerdings stört manchmal ihre Eigenheit, neben ihrem Säure- zugleich Aldehydcharakter zu haben. Gelegentlich können infolgedessen Reduktionen und Kondensationen Platz greifen. Im allgemeinen ist diese Gefahr aber nicht groß, sodaß Ameisensäure als Lösungsmittel empfohlen werden kann, besonders da die 95%ige Säure jetzt zu einem Preise zu

[1] *Selling*, Benzol als Leukotoxin. *Zieglers* Beitr. path. Anat. Bd. **51** (1911); Chem. Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 199 (1912).

[2] *L. Hackspill*, Die Wirkung von Alkalimetallen auf Benzole. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1214 (1912).

[3] *E. Groschuff*, Über die Löslichkeit von Wasser in Benzol, Petroleum, Paraffinöl. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 348 (1911).

[4] *R. Marc* und *W. Wenk*, Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen. III. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **68**, S. 104 (1909).

[5] Siehe z. B.: *Emil Fischer*, Über einige Derivate des Glykokolls, Alanins und Leuzins. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. **35**, S. 1102 (1902).

[6] *O. Aschan*, Die Ameisensäure als Lösungsmittel. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1117 (1913).

haben ist, der etwa die Hälfte des Eisessigs beträgt. *Aschan* gibt eine große Reihe von Umkristallisationsbeispielen organischer Substanzen an.[1])

ϑ) *Petroläther.*

Nach *Fachini* und *Dorta*[2]) lassen sich die festen Fettsäuren von den flüssigen fast quantitativ mit Hilfe von Petroläther vom Siedepunkt 30—50° trennen, wenn man bei der Temperatur eines Gemisches vom festen Kohlendioxyd und Alkohol arbeitet. Flüssige und ungesättigte Fettsäuren sind in Petroläther fast in jedem Verhältnis löslich, während sich Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure fast gar nicht, Laurin- und Myristinsäure nur wenig bei gewöhnlicher Temperatur lösen. Bei niederen Temperaturen (— 18 bis — 45°) scheiden sich die zuletzt genannten Säuren fast vollständig aus.

ι) *Benzin.*

Über die elektrische Erregbarkeit flüssigen Benzins siehe oben (S. 358).

Benzindampf-Luftgemisch explodiert nur dann, wenn 2·4—4·9 Vol.-% Benzindampf vorhanden sind. Da 1 *l* Benzin beim Verdampfen 250 *l* Benzindampf bildet, so genügt bereits das Verdampfen von ca. $^1/_{10}$—$^1/_5$ *l* Benzin (= 25—50 *l* Benzindampf) pro Kubikmeter Raum, um Explosionsgefahr herbeizuführen.[3])

Über die Explosionsbereiche anderer brennbarer Lösungsmittel (und Gase) siehe die Literatur.[4])

Über Selbstentzündungen von Benzin berichtete *Lach.*[5])

κ) *Schwefelkohlenstoff.*

Beim Einatmen von Schwefelkohlenstoffdämpfen zeigen sich oft schon nach wenigen Tagen psychische Störungen: leichte Erregbarkeit zu Zorn oder Neigung zur Rührung, Niedergeschlagenheit und Wechsel der Stimmung. Der Schwefelkohlenstoffrausch ist dem Alkoholrausch sehr ähnlich.[6])

Zum Trocknen von Schwefelkohlenstoff kann Phosphorpentoxyd dienen.[7])

---

[1]) *O. Aschan,* Die Ameisensäure als Lösungsmittel. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1117 (1913).

[2]) *S. Fachini* und *G. Dorta,* Zur Kenntnis der Fettsäuren. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 324 (1910).

[3]) Vgl. im übrigen: *L. Schmitz,* Die flüssigen Brennstoffe. Berlin (Jul. Springer) 1912.

[4]) Z. B.: *H. Bunte,* Über explosive Gasgemenge. Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgg. Bd. **44**, S. 835 (1901).

[5]) *B. Lach,* Die Zeresinfabrikation, Halle a. S. (W. Knapp), 1911, S. 131.

[6]) *Möller,* Geisteskrankheit infolge von Schwefelkohlenstoffvergiftung. Zeitschrift f. Medizinalbeamte. Bd. **24**, S. 297 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 349 (1911).

[7]) Vgl. z. B.: *A. Stock,* Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. 6. Mitteilung: Über das Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 415 (1910).

2) *Chlorhaltige Lösungsmittel.*[1]

Von chlorhaltigen flüssigen Verbindungen kommen als Lösungsmittel hauptsächlich die folgenden in Betracht: aus der Paraffinreihe: Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff (genannt Tetra), symmetrisches Tetrachloräthan ($C_2H_2Cl_4$), Pentachloräthan (C_2HCl_5); aus der Olefinreihe: symmetrisches Dichloräthylen ($C_2H_2Cl_2$), Trichloräthylen (C_2HCl_3; genannt Tri), Perchloräthylen (C_2Cl_4).

Zu beachten ist die allen diesen Lösungsmitteln gemeinsame unangenehme Eigenschaft, sich verhältnismäßig leicht unter Salzsäureabspaltung zu zersetzen.[2]

Ferner wirken ihre Dämpfe sämtlich giftig beim Einatmen. Bei weitem am wenigsten giftig wirkt unter gewissen gleichartigen Bedingungen Tetrachlorkohlenstoff. Setzt man dessen Giftwirkung = 1, so ergibt sich die in der unten folgenden Tabelle zusammengestellte Reihe der relativen Giftigkeit[3]:

Es sind die Methan- und Äthylenderivate harmloser als die Äthanderivate, und in den einzelnen Reihen nimmt jedesmal die Giftigkeit mit steigendem Chlorgehalt ab. Praktisch brauchen alle genannten Körper keine ernsten Bedenken bezüglich Herstellung und Anwendung hervorzurufen, wenn in gut schließenden Apparaten oder — bei offenen Gefäßen — unter gut ziehenden Abzügen gearbeitet wird.[4]

Über die wichtigsten physikalischen Konstanten dieser chlorhaltigen Lösungsmittel: Dichten, Ausdehnungskoeffizienten, Dampfdrucke, Verdampfungswärmen[5], spezifische Wärmen und Schmelzpunkte[6] sowie Lösungsvermögen[7] haben *Herz* und *Rathmann* genauere Angaben veröffentlicht, die hier zusammengestellt seien:

[1]) Vgl. dieses Handb. Bd. I, S. 188 u. 194 und die dort angegebene Literatur, ferner: Konsortium für elektrochem. Industrie, Nürnberg, Synthesen aus Azetylen und Chlor. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 1053 (1911). — *L. Gowing-Scopes*, Die Eigenschaften einiger chlorierter Kohlenwasserstoffe und ihre Verwendung in der chemischen Analyse. The Analyst. Vol. 39, p. 4 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. I, S. 815 u. Chem.-Zeitg. Bd. 38, S. 117 (1914).

[2]) Siehe z. B.: *O. Nicodemus*, Die pyrogenetische Zersetzung von s-Tetrachloräthan und Trichloräthylen. Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 83, S. 312 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, Bd. I, S. 1682. — Ferner: *B. Lach*, Die Zeresinfabrikation. Halle a. S. (W. Knapp), 1911, S. 133 u. 135. — *L. Gowing-Scopes*, l. c.

[3]) *K. B. Lehmann*, Experimentelle Studien über den Einfluß technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. XIX.—XXIII: Die gechlorten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe nebst Betrachtungen über die einphasische und zweiphasische Giftigkeit ätherischer Körper. Arch. Hyg. Bd. 74, S. 1 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. 35, Rep. S. 449 (1911).

[4]) Vgl. im übrigen: *K. B. Lehmann*, l. c.

[5]) *W. Herz* und *W. Rathmann*, Physikalische Konstanten einiger als Lösungsmittel wichtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe I. Chem.-Zeitg. Bd. 36, S. 1417 (1912).

[6]) Dieselben, Dasselbe. Ibidem. Bd. 37, S. 621 (1913).

[7]) Dieselben, Löslichkeiten in chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Zeitschr. f. Elektrochemie. Bd. 19, S. 887 (1913).

	Formel	Relative Giftigkeit	Spez. Gew. bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°	Siedepunkt bei 760 mm °C	Schmelzpunkt °C	Löslichkeit von Salizylsäure
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	1·0	1.601	77·0	-23	0·30[1]
Tetrachloräthylen	$CCl_2=CCl_2$	1·6	1.624	119·0	—19	0·80
Trichloräthylen	$CHCl=CCl_2$	1·7	1.466	87·0	—73	1·10
Dichloräthylen Cis-form	$CHCl=CHCl$	1·7	1.265	48·8	—	
Dichloräthylen Trans-form			1.290	59·8	—	—
Chloroform	$CHCl_3$	2·2	1.496	61·0	—63	1·57
Pentachloräthan	$CHCl_2.CCl_3$	6·2	1.685	159·0	—22	0·77
Tetrachloräthan	$CHCl_2.CHCl_2$	9·1	1.602	145·0	—36	1·51

Zur Frage einer rationellen Nomenklatur auf diesem Gebiete äußerte sich *Margosches.*[2])

Angepriesen werden diese chlorhaltigen Lösungsmittel als vollwertiger Ersatz namentlich für Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Benzol. Ihr Hauptvorzug vor diesen altbewährten Lösungsmitteln liegt besonders darin, daß keine oder höchstens nur ganz geringfügige Feuers- und Explosionsgefahr besteht.

αα) Chloroform.

Chloroform ist leicht zersetzlich, besonders im Licht. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge Sauerstoff wird Chloroform in Kohlendioxyd, Wasser und Chlor zerlegt, bei ungenügender Sauerstoffmenge entstehen Salzsäure und Phosgen. Alkoholzusatz erhöht die Haltbarkeit von Chloroform, weshalb das sogenannte Narkosechloroform stets alkoholhaltig ist.[3])

Enz[4]) prüfte die üblichen Reinheitsprüfungen von Chloroform eingehend nach. Nach diesen Untersuchungen gibt es im Handel Chloroformsorten, die als Verunreinigungen Chloralalkoholat und verwandte Chloralverbindungen enthalten. Reines Chloroform ist ohne Einwirkung auf $^1/_{10}$ n-Lauge, während chloralhaltige Präparate reichlich Lauge verbrauchen, die durch Resttitration bestimmt werden kann. Zum Nachweis organischer Verbindungen aldehydartiger Natur im Chloroform leistet das *Nessler*sche Reagens ausgezeichnete Dienste: Reine Sorten geben zunächst keine

[1]) Millimol Salizylsäure in 10 cm^3 Lösung.

[2]) *B. M. Margosches*, Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride I. Chem.-Zeitung. Bd. **37**, S. 509 (1913).

[3]) Vgl. im übrigen: *Stadlmayr*, Über das Narkosechloroform. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 560 (1910). — Siehe auch: *N. Schoorl* und *L. M. van den Berg*, Die Zersetzung von Chloroform unter dem Einfluß von Licht und Luft. Pharmaceutisch Weekblad. Bd. **42**, S. 877 (1905); Chem. Zentralbl. 1905, Bd. **II**, S. 1623.

[4]) *K. Enz*, Chloroform. Apoth.-Zeitg. Bd. 28, S. 672 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1172. — Vgl. auch: *Budde*, Zur Prüfung des Chloroforms zu Betäubungen. Apoth.-Zeitg. Bd. **28**, S. 709 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1341. — *K. Enz*, Zur Prüfung von Chloroform, ebenda S. 776; Chem. Zentralbl. 1913, Bd **II**, S. 1522.

Reaktion während unreine Präparate sofort eine rotbraune, rasch ins Grünschwarze übergehende Ausscheidung bewirken.

Schüttelt man 20 cm^3 Chloroform mit 10 cm^3 Wasser und hebt sofort 5 cm^3 Wasser ab, so darf dieses nach dem Deutschen Arzneibuch Lackmuspapier nicht röten und, wenn es vorsichtig über eine verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird, keine Trübung hervorrufen (Nachweis von Salzsäure). Beim Schütteln von Chloroform mit Jodzinkstärkelösung darf weder diese gebläut, noch das Chloroform gefärbt werden (Nachweis von Chlor). Mit Chloroform getränktes bestes Filtrierpapier darf nach dem Verdunsten des Chloroforms nicht riechen. Schüttelt man 20 cm^3 Chloroform und 15 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure in einem mit Schwefelsäure gespülten Reagenzrohr, so darf sich die Schwefelsäure innerhalb einer Stunde nicht färben (Nachweis organischer Verunreinigungen).[1]

Die Mischbarkeitsgrenze von Chloroform und Alkohol bestimmte *Enz*.[2])

Ein neues Verfahren für die Alkoholbestimmung in Chloroform gab *Budde*[3]) an. Zur Reinigung des Chloroforms empfahl er eine Destillation im Kohlendioxydstrom.

ββ) *Tetrachlorkohlenstoff*[4]) („Tetra").

Über das Lösungsvermögen des technischen Kohlenstofftetrachlorids (99·7 %ig) für die wichtigsten technischen Rohstoffe, wie Harze, Kopale, Bitumen, Erdwachs, Paraffin, ätherische und fette Öle, Wachse usw. haben *Baskerville* und *Riederer*[5]) eingehende Versuche angestellt. — Die Anwendung von Chlorkohlenstoff in der Toxikologie als Ausschüttelungsmittel für Alkaloide, z. B. für Strychnin und Atropin, empfahl *Gori*.[6]) Ferner bewährt sich nach *Seibriger*[7]) das Lösungsmittel bei der Kaltextraktion der Hopfenbitterstoffe.

[1]) Vgl. im übrigen: Deutsches Arzneibuch. 5. Ausgabe, Berlin (R. v. Deckers Verlag) 1910, S. 118.

[2]) *K. Enz*, Über die Mischbarkeit von Chloroform und Weingeist. Pharm.-Zeitg. Bd. 58, S. 528 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1789.

[3]) *Th. Budde*, Über Chloroform, seine Prüfung und Reinigung, sowie sein Verhalten zu offenen Flammen. Veröff. Milit.-Sanitätsw. 1913, S. 113; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 567 (1913).

[4]) Siehe auch z. B. die Monographie: *B. M. Margosches*, Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- und Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Stuttgart (Ferd. Enke) 1905.

[5]) *Ch. Baskerville* und *H. S. Riederer*, Die Chloride des Kohlenstoffs als Lösungsmittel. I. Kohlenstofftetrachlorid. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **4**, p. 645 (1912); Chem.-Zeitung. Bd. **37**, Rep. S. 49 (1913).

[6]) *G. Gori*, Über den Gebrauch von Kohlenstofftetrachlorid in der Toxikologie. Boll. Chim. Pharm. Vol. **52**, p. 463 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 720.

[7]) *R. Seibriger*, Analysengang der Bitterstoffbestimmung durch Kaltextraktion mit Tetrachlorkohlenstoff. Wochenschr. f. Brauerei. Bd. **30**, S. 610 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 302. — *O. Neumann*, Die neue Hopfenanalyse. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1317 (1913).

Unter der Einwirkung von Wasserdampf — namentlich bei Gegenwart von Eisen oder Kupfer — zersetzt sich Kohlenstofftetrachlorid, und es wird Salzsäure in großen Mengen abgespalten [1]: $CCl_4 + 2 H_2O = CO_2 + 4 HCl$.

Diese Salzsäure kann natürlich außerordentlich störend sowohl bei Umkristallisationen wie bei Extraktionen wirken.

Nach *Pichon* und *Truchelut* [2] kann diese dem Tetrachlorkohlenstoff anhaftende Unannehmlichkeit, unter Umständen Salzsäure abzuspalten und infolge seiner Verunreinigung durch Schwefel Metalle anzugreifen, dadurch behoben werden, daß man Terpentin oder verwandte Stoffe zusetzt.

Zum Nachweise von Kohlenstoffbisulfid (Schwefelkohlenstoff) im Kohlenstofftetrachlorid empfahl *Radcliffe* [3] die etwas modifizierte *Gastine*sche Methode.

γγ) Sym. *Dichloräthylen* ($CHCl = CHCl$).

In 100 *g* Wasser von 25° löst sich das Dichloräthylen in einer Menge von 0·7 *g*. Auch in Alkohol, Azeton, Benzol, Toluol u. dgl. sind die Halogenäthylene löslich. Diese Lösungen können zu Desinfektionszwecken dienen. [4]

Als Extraktionsmittel bewährt sich das Dichloräthylen u. a. bei der quantitativen Bestimmung von Salizylsäure in Getränken (Wein, Bier oder dgl.). [5]

δδ) *Trichloräthylen („Tri")* ($CHCl = CCl_2$).

Trichloräthylen ist ein gutes Lösungsmittel für Fett und eignet sich demgemäß in der analytischen Chemie zur Bestimmung von Fett in getrockneter Milch [6], zur quantitativen Entölung von Ölfarben (neben Chloroform, Tetrachloräthan, Perchloräthylen und Pentachloräthan) [7], sowie zur

---

[1] Siehe z. B.: *B. Lach*, Die Zeresinfabrikation. Halle a. S. (W. Knapp) 1911. S. 133.

[2] *H. Pichon* und *Th. Truchelut*, Methode und Mittel für Verwendung von Kohlenstoffchloriden, um Benzol, Alkohol, Äther unentzündbar zu machen, sowie Herstellung von Harzlösungen und anderer wertvoller Produkte. Engl. Pat.; Chem.-Zeitg. Bd. 34. Rep. S. 596 (1910).

[3] *L. G. Radcliffe*, Die Prüfung von Kohlenstofftetrachlorid. Journ. Soc. Chem. Ind. Vol. **28**, p. 229 (1909); Chem.-Ztg. Bd. **33**, Rep. S. 257 (1909).

[4] *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Desinfektionsmittel, D. R.-P. 263.332; Chem. Zentralblatt. 1913, Bd. **II**, S. 1187.

[5] *L. Stoecklin*, Schnellmethode zum Nachweis von Salizylsäure. Annal. des Falsifications. T. 5, p. 220 (1912); Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genußmittel. Bd. **26**, S. 315 (1913).

[6] *L. Gowing-Scopes*, Über den Gebrauch von Trichloräthylen in der analytischen Chemie. The Analyst. Vol. **35**, p. 238 (1910); Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **24**, S. 899 (1911) und Chem.-Zeitg. Bd. 34. Rep. S. 409 (1910). — *D. P. Ross van Lennep* und *J. D. Ruys*, Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mit Trichloräthylen. Chem. Weekblad Bd. **9**, S. 654 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 409 (1913).

[7] *J. F. Sacher*, Zur analytischen Entölung von Ölfarben. Farbenzeitg., Bd. **16**. S. 2683 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, Bd. **II**, S. 1068. — Vgl. auch: Derselbe: Trichloräthylen als analytisches Extraktionsmittel. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1204 (1911).

Fettbestimmung in Futtermitteln.[1]) Für den letzteren Gebrauchszweck hat Trichloräthylen große Vorzüge vor dem sonst angewandten Äther, der in diesem Falle vollkommen frei von Alkohol und Wasser sein muß, was eine umständliche und kostspielige Vorreinigung erfordert. Auch bei der Knochenextraktion empfiehlt sich nach *Lach*[2]) — statt des feuergefährlichen Benzins — Trichloräthylen, da dieses rascher arbeitet, explosionssicher ist und ein reineres, helleres Fett liefert. Durch Destillation mit direktem Dampf läßt sich das Trichloräthylen schnell und vollständig von den extrahierten Stoffen entfernen und infolge seines hohen spezifischen Gewichtes (1·43) leicht vom Wasser trennen.[3])

ζ) *Tetrachloräthan (Azetylentetrachlorid)* (CCl_2-CCl_2).

Tetrachloräthan (und ebenso Anisol, siehe unten, S. 374) bewährte sich nach *Friedländer*[4]) als Extraktionsmittel ausgezeichnet bei der Gewinnung des Farbstoffes aus dem Drüsenmaterial der Purpurschnecke (antiker Purpur). Die Extraktion wird in einer Soxhlethülse vorgenommen.

η) *Methylalkohol.*[5])

Nach *Lobry de Bruyn* nähert sich der Methylalkohol als Lösungsmittel bald seinem niederen Homologen, dem Wasser, bald dem höheren, dem Äthylalkohol. Aber nicht immer nimmt er eine Zwischenstelle ein. Viele organische Körper, welche in Wasser nicht oder wenig löslich sind (ferner auch HCl, SO_2, $HgCl_2$, HgJ_2), lösen sich in Methylalkohol besser als in Äthylalkohol.[6])

Bei der Bereitung mancher Extrakte (z. B. von Belladonna und Nucis vomicae) besitzt Methylalkohol ein höheres Lösungsvermögen als Äthylalkohol.[7]) Bei Verwendung hochprozentigen Methylalkohols ist im allgemeinen die Auflösungsgeschwindigkeit geringer, aber die Auszüge sind an Alkaloiden reicher.[7])

---

[1]) *E. Neumann*, Fettbestimmung in Futtermitteln mittelst Trichloräthylen. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1025 (1911).

[2]) *E. Lach*, Über moderne Knochenextraktion. Seifensieder-Zeitg. Bd. **38**, S. 394 und 421 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 411 (1911).

[3]) *D. P. Ross van Lennep*, Trichloräthylen, ein gefahrloses Lösungsmittel als Ersatz des Benzins. Seifensieder-Zeitg. Bd. **40**, S. 369 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 421 (1913).

[4]) *P. Friedländer*, Zur Kenntnis des Farbstoffs des antiken Purpurs aus Murex brandaris. Wiener Monatshefte f. Chem. Bd. **28**, S. 994 (1907).

[5]) Siehe auch: *H. Bauer*, Analytische Chemie des Methylalkohols. Stuttgart (F. Enke) 1913.

[6]) *C. A. Lobry de Bruyn*, Methyl- und Äthylalkohol als Lösungsmittel. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **26**, S. 274 (1893). — Vgl. auch: *W. E. S. Turner* und *C. C. Bissett*, Die Löslichkeit von Alkalihaloiden im Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isoamyl-alkohol. Journ. Chem. Soc. London. Vol. **103**, p. 1904 (1913); Chem. Zentralbl., 1914, Bd. **I**, S. 333.

[7]) *Botte*, Über den Gebrauch von Methylalkohol statt Äthylalkohol bei der Bereitung pharmazeutischer Extrakte. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1429 (1911).

Beim Stehen an der Luft wird Methylalkohol im Sonnenlicht teilweise zu Formaldehyd[1]) oxydiert.

Auf der leichten Oxydierbarkeit des Methylalkohols zu Formaldehyd und weiter zu Ameisensäure beruhen auch wahrscheinlich, wenigstens zum Teil, die toxischen Eigenschaften dieses Alkohols.[2]) Nach *Kroeber*[3]) ist die Giftigkeit des Methylalkohols möglicherweise auf eine Verunreinigung des Präparates durch Dimethylsulfat zurückzuführen, da der Alkohol mancherorts in erheblichen Mengen längere Zeit hindurch ohne Schädigung getrunken wurde. Treten schwere Schädigungen des Organismus durch den Genuß bereits geringer Mengen des Methylalkohols auf, so kann sogar schon das verdunstende Präparat die Augen schwer schädigen.[4]) Die Literatur über die giftigen Wirkungen dieses Alkohols ist namentlich seit den nach dem Genuß von methylalkoholhaltigem Schnaps eingetretenen Massenvergiftungen (über 100) in einem Berliner Asyl für Obdachlose[5]) überaus stark angeschwollen[6]) (vgl. oben S. 364).

Über die Möglichkeit einer Verunreinigung von Methylalkohol durch Chloroform siehe *Friedrichs.*[7])

ν) *Toluol.*

Zum Reinigen von Toluol, das als Lösungsmittel für Umkristallisationen dienen soll, empfahl schon *Stenhouse*[8]) Schütteln mit Schwefelsäure.

---

[1]) *H. D. Gibbs,* Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Methylalkohol. Philippine Journ. Science. Vol. **7**, p. 57 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 275 (1913).

[2]) *E. Harnack,* Über die Giftigkeit des Methylalkohols. Deutsche med. Wochenschrift. Bd. **38**, S. 358 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 478 (1912). — *J. Król,* Über das Wesen der Methylalkoholvergiftung. Arch. exper. Pathol. u. Pharmakol. Bd. **72**, S. 444 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 3 (1914).

[3]) *L. Kroeber,* Zur Frage der Giftigkeit des Methylalkohols. Pharm. Zentralh. Bd. **53**, S. 825 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 593 (1912). — Derselbe, Zur Frage der Giftigkeit des Methylalkohols, Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1597 (1913).

[4]) *P. Spehr,* Über die toxischen Eigenschaften des Methylalkohols. Baltische Pharm. Monatsh. Bd. **2**, S. 400 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 177 (1910). — Vgl. auch: *R. Müller,* Über die Methylalkoholvergiftung. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **23**, S. 351 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 177 (1910).

[5]) Siehe z. B.: Die Massenvergiftungen von Asylisten in Berlin. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 71 (1912).

[6]) Vgl. u. A.: *L. Bürger,* Über Methylalkoholvergiftung. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 524 (1912). — *A. Langgard,* Die Giftigkeit des Methyl- und Äthylalkohols. Berliner klin. Wochenschr. Bd. **49**, S. 1704 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 1382. — *Th. v. Fellenberg,* Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol. Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensm.-Unters. u. Hyg. Bd. **4**, S. 141 (1913). — *J. Król,* Über das Wesen der Methylalkoholvergiftung. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. Bd. **72**, S. 444 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1161.

[7]) *F. Friedrichs,* Methylalkohol und seine Verunreinigungen. Chem.-Zeitg. Bd. **32**, S. 890 (1908).

[8]) Vgl.: *C. Graebe,* Über Chloranil. *Liebigs* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **263**, S. 24 (1891).

Im Licht bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser geht Toluol durch Autoxydation in Benzaldehyd, Benzoesäure und Ameisensäure über.[1]) Ähnlich verhalten sich die drei isomeren Xylole.[1])

ζ) *Anisol.*

Bei Anwendung von Anisol zur Extraktion des Purpurfarbstoffes aus verschiedenen Schnecken (Murex- und Purpura-Arten) genügten 100 *g* für 600 Schnecken (vgl. oben S. 372). Schon während des Extrahierens scheidet sich der Farbstoff allmählich aus dem siedenden Anisol aus. Er wird nach dem Erkalten filtriert und nochmals aus viel siedendem Nitrobenzol umkristallisiert.

η) *Nitrobenzol.*

Ein akuter Fall von Nitrobenzolvergiftung zeigte vor allem Leukocytose durch Zerfall der roten Blutkörperchen; eine chronische Vergiftung ähnelte der perniziösen Anämie unter starker Verringerung der Zahl der weißen Blutzellen.[2])

ϑ) *Anilin.*

Über die Einwirkung von Luft und Licht auf Anilin hat *Gibbs*[3]) genauere Untersuchungen angestellt. Wurde Anilin in Gegenwart oder in Abwesenheit von Feuchtigkeit und unter häufigem Schütteln mit Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbte es sich rasch gelb und schließlich dunkelrot, und es ließen sich in dem Produkt 2·5-Dianilinochinon, 2·5-Dianilinochinonanil, Azophenin und Azobenzol nachweisen; die Färbung des Anilins im Lichte beruht demnach auf Oxydation.

ι) *Einige seltener gebrauchte Lösungsmittel.*

Chloranil (Tetrachlorchinon) kristallisiert aus heißem, konzentriertem Königswasser in glänzenden goldgelben Blättchen, die selbst gegen das kochende Säuregemisch beständig sind.[4]) In ähnlicher Weise kann Mellithsäure (Benzolhexakarbonsäure) aus starker Salpetersäure umkristallisiert werden.[5])

[1]) *G. Ciamician* und *P. Silber*, Chemische Lichtwirkungen. XXII. Autooxydationen I. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **45**, S. 38 (1912).

[2]) *Massini*, Über Nitrobenzolvergiftung. Blutbefund und Verhalten des Herzens bei derselben. Deutsch. Arch. f. klin. Med. (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 125 (1912). Vgl. ferner: *J. R. Spinner*, Nitrobenzol als Gift im Gewerbe und zu verbrecherischen Zwecken. Pharm. Zentralh. Bd. **54**, S. 871 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1162.

[3]) *H. D. Gibbs*, Die Verbindungen, welche die rote Färbung des Anilins verursachen. I. Einfluß von Sauerstoff und Ozon und Einfluß des Lichtes bei Gegenwart von Sauerstoff. The Philippine Journ. of Sciences, Vol. **5**; Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **II**, S. 558.

[4]) Vgl.: *R. Kempf* und *H. Moehrke*, Verfahren zur Darstellung von trichlorchinonfreiem Chloranil (Tetrachlor-p-benzochinon). D. R.-P. 256.034; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 142 (1913) und Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 758.

[5]) *Hans Meyer*, Über Mellithsäure. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1191 (1913).

Der Vollständigkeit halber sei angeführt, daß auch geschmolzene anorganische Salze als Lösungsmittel für Umkristallisationen anwendbar sind. So kristallisiert z. B. nach *Cooper* und *Fuller*[1]) Baryumsulfat aus geschmolzenem Natriumsulfat oder Baryumchlorid bei 1150° in Kristallen von 5 *mm* Länge. Ebenso ist Magnesiumchlorid, das bei 708° zu einer leichtbeweglichen Flüssigkeit schmilzt, ein ausgezeichnetes Mittel, anorganische Oxyde und Salze schön kristallisiert zu erhalten.[2])

c) Entfärben und Klären von Flüssigkeiten (vgl. S. 195—197).

α) Kohle als Entfärbungsmittel.

Das eigentümliche Vermögen fein verteilter Kohle, gefärbte Flüssigkeiten zu entfärben, hat wiederum viele Forscher zu eingehenden, zum Teil auch praktisch sehr wichtigen Untersuchungen angeregt.

Zunächst sei nachgetragen, daß bereits *A. W. Hofmann*[3]) die oxydative Wirkung von Tierkohle auf manche Substanzen (alkoholische Lösung von Leukanilin) erkannt und beschrieben hat. Über chemische Wirkungen der mechanischen Absorption durch Tierkohle berichtete ferner *Traube.*[4]) Nach *Freundlich* und *Losev*[5]) erfolgt die Verteilung der Farbstoffe: Kristallviolett, Kristallponceau, Neufuchsin und Patentblau zwischen Kohle bzw. Wolle, Seide und Baumwolle einerseits, einer wässerigen Lösung andrerseits nach genau den gleichen Gesetzen. Bei basischen Farbstoffen tritt durch die Kohle — ebenso wie durch die Fasern — oft eine Spaltung des Farbsalzes in Base und Säure auf; die Säure bleibt quantitativ als solche in Lösung, die Base wird adsorbiert. Möglicherweise werden amorphe Polymerisationsprodukte der Farbbase adsorbiert und bilden mit der Kohle bzw. den Fasern Kolloidkomplexe.[6])

Nach *Ritzel*[7]) nimmt Kohle (gereinigte Blutkohle) auch Uran X aus Urannitratlösungen auf, und zwar zunächst sehr schnell, dann lang-

[1]) *H. C. Cooper* und *T. S. Fuller*, Umkristallisieren von Baryumsulfat. Chem.-Zeitg., Bd. **35**, Rep. S. 417 (1911). — Société pour l'utilisation de l'air et de ses dérivés, Reinigung von Baryumsulfat. Franz. Pat.; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 180 (1911). — *C. Cooper, S. Fuller* und *A. Klein*, Künstliche Kristallisation von Baryumsulfat. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **33**, p. 845 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 485 (1911). — Vgl. auch: *J. Johnston* und *L. H. Adams*, Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 762 (1912).

[2]) *K. A. Hofmann* und *K. Höschele*, Das Magnesiumchlorid als Mineralisator, mit einem Beitrag zur Spektrochemie der seltenen Erden. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. **47**, S. 238 (1914).

[3]) *A. W. Hofmann*, Vorlesungsversuche. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **7**, S. 530 (1874).

[4]) *J. Traube*, Theorie der Osmose und Narkose. *Pflügers* Arch. Bd. **105**, S. 541 (1904); Chem. Zentralbl. 1905, Bd. **I**, S. 32.

[5]) *H. Freundlich* und *G. Losev*, Über die Adsorption der Farbstoffe durch Kohle und Fasern. (Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.) Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **59**, S. 284 (1907).

[6]) Siehe im übrigen: *H. Freundlich* und *G. Losev*, l. c. — Vgl. ferner: *Michaelis*, Dynamik der Oberflächen. Dresden (Steinkopff) 1909, S. 72.

[7]) *A. Ritzel*, Über die Aufnahme des Uran X durch Kohle. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **67**, S. 724 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 650 (1909).

samer. Nach ungefähr 10 Tagen ist ein Gleichgewicht erreicht. Die Zeitkurve und der endliche Gleichgewichtszustand lassen sich erklären durch die Annahme, daß das Uran X zunächst von der Kohle adsorbiert wird und dann später noch in sie hineindiffundiert, d. h. absorbiert wird. Aus Urannitratlösungen, denen nur wenig Thoriumsulfat zugesetzt worden war, wird das Ur X merkwürdigerweise überhaupt nicht adsorbiert. Eine Erklärung für dieses auffallende Versuchsergebnis gab *Soddy*.[1]) Versuche *Ritzels* über die Verteilung des Ur X zwischen Kohle und einer Lösung, die kein Uran enthält, ergaben unter anderem, daß sich bei Gegenwart von Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure das Gleichgewicht sehr rasch, schon nach wenigen Stunden, einstellt. — Das Verhalten von Tierkohle gegenüber Radium D wurde von *Herchfinkel*[2]) untersucht.

Knochenkohle, Holzkohle, Koks und Retortengraphit vermögen ferner nach *Brussow*[3]) Gold aus wässerigen Goldchloridlösungen zu adsorbieren, und zwar wurde die Adsorption beobachtet beim Schütteln der Kohle mit der Lösung des Goldsalzes, beim Filtrieren der Goldlösung durch die Kohle und bei einfachem Einsenken der Kohle in die Goldsalzlösung. Frisch bereitete Holzkohle vermag Gold auch aus Cyanidlösungen niederzuschlagen.[4])

Im allgemeinen werden anorganische Salze von Blutkohle um so stärker adsorbiert, je edler das Kation ist. Einige Schwermetallsalze werden stärker als Leichtmetallsalze adsorbiert: Sublimat ganz ausnehmend stark (30mal stärker als Zinkchlorid).[5])

Bei der Adsorption von Kaliumbichromat durch Kohle (und ebenso durch gewachsene Tonerde) tritt zum Teil eine Umwandlung in Chromat ein.[6])

---

[1]) *F. Soddy*, Trans. Vol. **99**, p. 72 (1911); vgl. *O. Hahn*, Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **18**, S. 775 (1912).

[2]) *H. Herchfinkel*, Über das Radioblei. Le Radium. T. **7**, p. 198 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **II**, S. 1030.

[3]) *S. Brussow*, Die Adsorption des Goldes durch Kohle aus den wässerigen Lösungen seiner Verbindungen. Zeitschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide, Bd. **5**, S. 137 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, Bd. **II**, S. 1207.

[4]) Vgl. z. B.: *M. Green*, Die Wirkung von Holzkohle auf goldhaltige Cyanidlösungen. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1374 (1913).

[5]) *H. Morawitz*, Über Adsorption und Kolloidfällung. Kolloidchem. Beihefte, Bd. **1**, S. 301 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **II**, S. 358. — Vgl. auch: *H. Lachs* und *L. Michaelis*, Über die Adsorption der Neutralsalze. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 1 u. 917 (1911).

[6]) *N. Ishizaka*, Über die Beziehungen zwischen Kolloidfällung und Adsorption und über die Fällungsgeschwindigkeit. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **83**, S. 97 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 2080. — Siehe ferner: *T. Oryng*, Über die Adsorption in Lösungen und die dabei vorkommenden chemischen Vorgänge. Blutkohleadsorption in wässerigen Lösungen von $K_2Cr_2O_7$ und K_2CrO_4. Kolloid-Zeitschr. Bd. **13**, S. 9 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1451. — Derselbe, Über negative Adsorption. Kolloid-Zeitschr. Bd. 13, S. 14 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1451. — Vgl. auch: *[illegible]*, Einige Adsorptionsversuche. Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selsk. Forhandl. (1912), S. 127; Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 2007. — Derselbe, Über negative Adsorptionsisothermen. Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide. Bd. **11**, S. 8 (1912);

Kaliumpermanganat wird nach *Oryng*[1]) von Blutkohle stark absorbiert. Dabei wird das Salz hydrolytisch gespalten. MnO_4 wird stärker als K absorbiert. Zusatz von Säuren beschleunigen die chemische Reaktion zwischen MnO_4 und der Kohle oder deren organischen Verunreinigungen und begünstigen die Adsorption.

Die Adsorption von Essigsäure durch Blutkohle läßt sich nach *Reychler*[2]) mittelst der chemischen Mechanik erklären. Von demselben Forscher wurde das Adsorptionsvermögen der Blutkohle gegenüber vielen anderen organischen Säuren untersucht.[3])

Die Adsorption von Agglutinin oder Trypsin durch Tierkohle erreicht in 4 Stunden bei Zimmertemperatur noch kein Gleichgewicht; die Adsorption von Schwefelsäure durch Tierkohle noch nicht in 24 Stunden.[4])

Nach *Knecht* zeigt Tierkohle eine um so geringere Affinität für saure Farbstoffe, je weniger Stickstoff sie enthält[5]), dagegen spielt der Stickstoffgehalt bei der Absorption von basischen Farbstoffen keine Rolle.[6]) Tierkohle scheint stets etwa 5—7% Stickstoff, Holzkohle dagegen keine Spur davon zu enthalten. Tierkohle enthält außerdem etwa 1/2% Schwefel.[5]) Nach demselben Verfasser ist das Entfärbungsvermögen der Tierkohle den organischen, bei Rotglühhitze beständigen Stoffen zuzuschreiben, und ganz reine Kohle besitzt eine Absorptionsfähigkeit weder für basische noch für saure Farbstoffe.[6])

Nach Untersuchungen von anderer Seite[7]) bestehen dagegen keine Beziehungen zwischen dem Stickstoffgehalt einer Kohle und ihrem Adsorptionsvermögen. In Übereinstimmung mit diesem Befund zeigt sich denn auch, daß das Adsorptionsvermögen einer Kohle nicht geändert wird, wenn

---

Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 2008). — Derselbe, Einige Studien zur qualitativen Elektrolytadsorption. Kolloid-Zeitschr. Bd. **14**, S. 8 (1914).

[1]) *Tadeusz Oryng*, Blutkohleadsorption und chemische Reaktionen in wässerigen Lösungen von $KMnO_4$. Zeitschr. f. Chem. u. Industrie d. Kolloide. Bd. **11**, S. 169 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 12.

[2]) *A. Reychler*, Über Adsorption. Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **I**, S. 321. — Vgl. auch: *K. Estrup* und *E. Buch Andersen*, Einige Adsorptionsversuche mit variierendem Dispersitätsgrade des Adsorbens. Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide. Bd. **10**, S. 161 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **I**, S. 1951.

[3]) *A. Reychler*, Die chemische Mechanik und der kolloidale Zustand. Journ. de Chim. physique. T. **7**, p. 497 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **I**, S. 788.

[4]) *G. Dreyer* und *J. Sholto C. Douglas*, Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der „Absorption" spezifischer Agglutinine durch Bakterien und bei der „Adsorption" von Agglutininen, Trypsin und Schwefelsäure durch Tierkohle. Proc. Royal Soc. London Serie B, Vol. **82**, p. 168 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **I**, S. 1269.

[5]) *E. Knecht*, Die entfärbende Wirkung der Tierkohle. Chem.-Zeitg. Bd. **31**, S. 435 (1907).

[6]) *E. Knecht*, Die entfärbende Wirkung verschiedener Arten Kohle. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 623 (1909).

[7]) *L. Pelet-Jolivet* und *C. Mazzoli*, Die entfärbenden Eigenschaften verschiedener Varietäten amorpher Kohle. Bull. Soc. Chim. de France. [4] T. **5**, p. 1011 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **I**, S. 3.

diese mit heißen konzentrierten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) und Laugen oder mit Natriumnitrit und Salzsäure behandelt wird.

Durch Tierkohle werden ferner, je nach ihrer Menge und Feinheit, größere oder kleinere Mengen Harnsäure und anderer oxydierbarer Purinderivate zurückgehalten[1], ferner Essigsäure[2] usw. (vgl. oben).

Die Untersuchung von 9 Proben verschiedener zur Entfärbung von Wein dienender Kohlearten ergab bei 6 das Vorhandensein von 0·0002 bis 0·022% Arsen. Da auf 1 *hl* Wein nur höchstens 1 *kg* dieser Entfärbungsmittel angewendet werden, so ist nicht zu befürchten, daß diese geringen Mengen bei der quantitativen Bestimmung von Arsen in Wein irreführen und Trugschlüsse veranlassen.[3])

Über das Entfärben von Wein mittelst Tierkohle berichtete auch *Th. v. Fellenberg.*[4])

Zur Entfernung anhaftenden Jods aus organischen Substanzen benutzte schon *A. W. Hofmann*[5]) die Tierkohle.

Die klärende Wirkung der Tierkohle beim Raffinieren von Rohrzucker suchte *Clark*[6]) aufzuklären. Die Entfärbungskraft der Tierkohle hängt mehr oder weniger von der Natur der im rohen Zucker vorhandenen Verunreinigungen ab. Behandlung der Tierkohle mit verdünnter Salzsäure, wodurch etwa vorhandener Kalk und Phosphorpentoxyd gelöst werden, verstärkte das Entfärbungsvermögen der Tierkohle ganz erheblich. Aus gebrauchter Entfärbungskohle läßt sich durch heißes Wasser fast die ganze Menge der aufgenommenen organischen Salze u. dgl. entfernen; die Kohle erhält dadurch eine fast so große Reaktionskraft wie frisch gebrannte oder „wiederbelebte" Kohle.

Um Phenylendiaminlösung, die sich beim Aufbewahren durch die Einwirkung von Licht und Luft rötlich gefärbt hat, wieder vollständig farblos zu machen, braucht man sie nur mit ausgeglühter Tierkohle zu kochen.[7])

---

[1]) *H. Caron*, Zur Titration der Harnsäure mit Jod. Ann. Chim. analyt. T. **17**, p. 123 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 339 (1912).

[2]) *K. Estrup* und *E. Buch Andersen*, Einige Adsorptionsversuche mit variierendem Dispersitätsgrade des Adsorbens. Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide. Bd. **10**, S. 161 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **I**, S. 1951.

[3]) *A. Bruno* und *P. Turquand d'Auzay*, Vorhandensein von Arsenik in verschiedenen zur Entfärbung von Wein dienenden Kohlenarten. Ann. d. Falsifications. T. **2**, p. 404 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **I**, S. 1303.

[4]) *Th. v. Fellenberg*, Die Bestimmung der Bromabsorption des Weines. Mitt. a. d. Gebiete der Lebensmitteluntersuch. u. Hygiene. Bd. **4**, S. 40 (1913).

[5]) *A. W. Hofmann*, Beiträge zur Kenntnis der flüchtigen organischen Basen. *Liebigs* Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. **67**, S. 66 (1848).

[6]) *W. B. Clark*, Die Einwirkung von Tierkohle auf Rohrzuckerlösungen. Journ. Soc. Chem. Ind. Vol. **32**, p. 262 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 1796 und Chem.-Zeitung. Bd. **37**, Rep. S. 374 (1913).

[7]) *Krauch*, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. 1905, S. 200; vgl. [illegible] Reaktion auf Goldsalze mit m-Phenylendiamin. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 934 (1912).

Über die Gewinnung einer aktiven, stark absorbierenden Kohle, die sich zur Klärung von Sielwässern und zur Desodorierung von Flüssigkeiten und Gasen eignet, berichtete *v. Kruszewski* [1]), ferner *Lotz.* [2])

Nach einem neueren Verfahren (D. R.-P.) können Flüssigkeiten durch die Einwirkung sauerstoffhaltiger Gase (z. B. von Preßluft) bei Gegenwart fein verteilter aktiver Kohle in sehr wirksamer Weise entfärbt und geklärt werden. Diese Reinigungsmethode bewährt sich z. B. bei trüben Abwässern, eisenhaltigen Grundwässern, seifenhaltigen Lösungen, trüben Weinen, pektinhaltigen Fruchtsäften, Molken usw. [3]), sowie bei flüssigen Kohlenwasserstoffen, die aber zweckmäßig mit Alkalilauge vorbehandelt werden. [4])

Der eigentliche Träger der entfärbenden Kraft ist hier der Sauerstoff, und die Kohle wirkt hauptsächlich nur als Katalysator. Es ist dies prinzipiell das gleiche Verfahren, wie man es schon längst zur Reinigung von Quecksilber benutzt: man leitet einen Luftstrom durch das Metall [5]) und schüttelt es dann eine Zeitlang mit Holzkohlenpulver durch, das reichlich Sauerstoff absorbiert hat. [6]) Auch hier ist der Reinigungsprozeß nicht physikalischer, sondern in erster Linie chemischer Natur.

Bereits benutzte Entfärbungskohle wird wiederbelebt durch Extraktion mit Säuren oder dgl. und darauffolgendes Erhitzen in Gegenwart von Chlor unter Luftabschluß. [7])

β) Andere Entfärbungsmittel.

Neben der Tierkohle, diesem Klär- und Entfärbungsmittel par excellence, wurden wiederum eine ganze Reihe anderer feinverteilter Stoffe für Reinigungszwecke empfohlen. Zur Reinigung roher Rübenzuckerlösungen wurde „Eponit“ als ein sehr wirksames Entfärbungsmittel gerühmt; es stellt wahrscheinlich nur eine sehr reine Pflanzenkohle dar. Bei der üblichen Entfärbung gewöhnlicher Raffinerie-Klären erzielt man mit Eponit die

---

[1]) *Joh. v. Kruszewski*, Herstellung einer aktiven Kohle von großer Absorptionskraft, D. R.-P. 267.346; Chem.-Zeitg. Bd. 37, S. 697 (1913).

[2]) *Ar. Lotz*, Herstellung von Entfärbungskohle. D. R.-P. 248.571; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 444 (1912). — Derselbe, Herstellung eines Entfärbungspulvers aus Braunkohle. D. R.-P. 250.741; ebenda S. 550.

[3]) *Richter* und *Richter*, Klären von wässerigen oder vorwiegend wässerigen Flüssigkeiten. D. R.-P. 254.295; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 5 (1913). — Vgl. auch: Dieselben, Erhöhung der Wirksamkeit von fein verteilter aktiver Kohle. D. R.-P. 250.399; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 522 (1912).

[4]) *Richter* und *Richter*, Reinigen von flüssigen Kohlenwasserstoffen. D. R.-P. 255.536; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 49 (1913).

[5]) Nach *Berzelius*; vgl.: Maumené. Chem.-Zeitg. Bd. **12**, S. 808 (1888) und *Crafts*, Ebenda. S. 741.

[6]) *W. R. Forbes*, Reinigung von Quecksilber. Chem. News. Vol. **106**, p. 74 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 1097.

[7]) *O. Molenda* und *J. Wunsch*, Behandeln von Holzkohle. Engl. Pat.; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 556 (1913).

gleiche Wirkung, wie mit der 7fachen Menge der sonst angewandten Knochenkohle (1 Minute Einwirkung bei 80° unter Umrühren).[1])

Nach *Neumann*[2]) gelingt es, Kohlenwasserstoffe oder ihre Gemische dadurch zu reinigen, daß man sie mit der wässerigen Lösung oder Suspension eines Teerfarbstoffs, z. B. einer 0·1%igen Lösung von salzsaurem Rosanilin, durchschüttelt.

Kieselgur empfahl speziell zur Beseitigung von Essigtrübungen *Wüstenfeld*.[3]) Man verrührt die Kieselgur kurze Zeit mit dem Essig (1 *kg* auf 100 *l*) und läßt das Gemisch auf das Filter fließen, das dann ohne weiteres auch neue Mengen Flüssigkeit klar filtriert. Auch zum Klären von Fettlösungen ist gut gereinigte und ausgeglühte Kieselgur geeignet.[4])

Eine ausgedehnte Anwendung findet ferner Fullererde[5]) zur Raffination von Erdölen, namentlich in Amerika. Die Öle werden einfach durch die vorher geröstete und dann wieder gekühlte Fullererde (oder auch durch Knochenkohle) filtriert, und zwar — je nach der Konsistenz der Öle — bei 20—50° und darüber. Die gebrauchte Erde wird durch Auspressen, Dämpfen oder Extraktion mit Benzin und nochmaligem Rösten regeneriert. Auch zur Entfernung von Bakterien aus Wasser ist Fullererde (in ähnlicher Weise wie Holzkohle) außerordentlich gut geeignet.[6])

Ebenfalls zur Entfärbung von Mineralölen bewährt sich die in Japan heimische Kambaraerde.[7]) In feingeschlämmtem Zustande zeigt dieser Stoff, der übrigens einen ausgesprochen sauren Charakter hat, ein ausgezeichnetes Aufnahmevermögen für Farbstoffe, namentlich beim Erhitzen auf 100—150°.

---

[1]) *Strohmer*, Das Entfärbungsmittel Eponit. Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie. Bd. **39**, S. 687 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 575 (1910).

[2]) *H. Neumann*, Reinigung von Kohlenwasserstoffen oder ihren Gemischen. D. R.-P. 266.034; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 614 (1913).

[3]) *H. Wüstenfeld*, Filtration trüber Essige mit Kieselgur. Deutsche Essigindustrie. 1911, S. 230; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 439 (1911). — Siehe auch: *A. Jolles*, Über den Nachweis geringer Eiweißmengen in Bakterienharnen. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **29**, S. 408 (1890).

[4]) *R. Peters*, Die Filtrier- und Extraktionsröhre. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **27**, Aufsatzteil S. 64 (1914).

[5]) Vgl.: *D. Holde*, Eindrücke vom VIII. Intern. Kongreß für angew. Chemie in New York und von einzelnen Industriegebieten der Verein. Staaten von Amerika. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 86, 87 und 131 (1913). — *R. Hoffmann*, Die von Teilnehmern des VIII. Internat. Kongresses für angew. Chemie in New-York im Anschlusse an denselben ausgeführte Studienreise durch die Vereinigten Staaten. Ebenda. S. 1310. — *J. Middleton*, [illegible], Vorkommen und Verwendung von Fullererde. Min. and. Eng. World. Vol. **39**, p. 117 (1913). — Vgl. auch: *Ch. C. Ruprecht*, Reinigung von Fullererde und ähnlichen Produkten. V. St. Amer. Pat.; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 444 (1912).

[6]) Vgl.: *M. P. Cram* und *H. D. Evans*, Wasserreinigung durch Absorption. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. **6**, p. 166 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 1121.

[7]) *K. Kobayashi*, Kambaraerde. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. **4**, p. 891 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 1073.

Über eine titrimetrische Methode, die Brauchbarkeit von Mineralgelen für die Entfärbung von Mineralölen quantitativ zu bestimmen, berichtete *Pyhälä*.[1])

Zum Klären von Abwässern empfahl *Rohland*[2]) Kolloidtone. Diese Reinigungsmethode („Kolloidtonreinigungsverfahren“) beruht darauf, daß gewisse Tone kolloide Stoffe gleichsam im latenten Stadium im lufttrockenen Zustande enthalten und diese in Berührung mit Wasser, einer Lösung oder einem Abwasser erzeugen. Diese Kolloidstoffe adsorbieren im besonderen alle kompliziert zusammengesetzten anorganischen und organischen Farbstoffe, alle kolloidgelösten Stoffe, wie Kohlenhydrate, Proteinstoffe, ferner Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ und $C_n H_{2n-2}$, Maschinenöle, Fette, üble Gerüche usw. Tone, die sich in ihrer Zusammensetzung mehr den Kaolinen oder dem Lehm und den Letten nähern, eignen sich weniger zu diesem Verfahren. Wo es erforderlich ist, kann ein Zusatz von Hydroxylionen angewandt werden.[3])

In der Ceresinindustrie finden ebenfalls Silikate: das Frankonit und das überaus wirksame Tonsil als Entfärbungsmittel Anwendung.[4]) Diese Stoffe bleichen Ceresin in unvergleichlich viel besserer Weise als schwarzes Entfärbungspulver und sind dabei um mehr als die Hälfte billiger im Preise.

Erst halb raffiniertes Ceresin wird durch Zusatz von z. B. 3—5% Tonsil in weiße Ware übergeführt. Während sonst Magnesiumhydrosilikate vor dem Gebrauch ausgeglüht werden müssen, ist dies beim Tonsil nicht notwendig, im Gegenteil schädlich, da es seiner Hauptmenge nach aus dem wirksamen Kieselsäurehydrat besteht, das durch Ausglühen in ein un-

---

[1]) *E. Pyhälä*, Zur Beurteilung der Entfärbungskraft einiger als Entfärber angewandter Mineralgele. Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide. Bd. **10**, S. 80 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 345 (1912).

[2]) *P. Rohland*, Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Brauereien. Wochenschr. f. Brauerei. Bd. **30**, S. 152 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 2006. — Derselbe, Das Kolloidtonreinigungsverfahren für Abwässer. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 754 (1913). — Derselbe, Die Bedeutung kolloider Tone für die Entfärbung und Reinigung industrieller Abwässer. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 826 (1913). — Derselbe, Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Zuckerfabriken. Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen. Bd. **37**, S. 471 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 721. — Derselbe, Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Färbereien. Färber-Zeitg. Bd. **24**, S. 234 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 594 (1913). — Derselbe, Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Milchzucker-, Margarinefabriken und Molkereien. Milchwirtschaftl. Zentralbl. Bd. **42**, S. 569 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1779. — Siehe aber auch: *H. Polz*, Das Kolloidtonreinigungsverfahren für Färbereiabwasser. Färber-Zeitg. Bd. **24**, S. 395 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1900 und: Derselbe, Ein Schlußwort zum Kolloidtonreinigungsverfahren. Ebenda. S. 485; Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 501.

[3]) Vgl. auch: *K. Andrlik*, Über die Reinigung der Zuckerfabrikabwässer mit Kalk, resp. mit Humin und Kalk. Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen. Bd. **37**, S. 475 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 721.

[4]) Vgl. *B. Lach*, Über den Stand der Ceresinindustrie. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 573 (1913). — Siehe auch: *B. Lach*, Die Ceresinfabrikation. Halle a. S. (W. Knapp) 1911, S. 150—157.

wirksames Kieselsäureanhydrid umgewandelt werden würde. In der Paraffinfabrikation sind die schwarzen Entfärbungspulver, die sogenannten Blutlaugensalzrückstände, durch Magnesiumhydrosilikate bereits vollständig verdrängt.[1] — Auch zum Bleichen von vegetabilischen und anderen Ölen (Palmöl, Baumöl usw.) bewährte sich Tonsil.[2])

Zum Klären von **Genußmitteln**, z. B. von Bier und Wein, ist kolloidale Kieselsäure wegen ihrer Geschmacklosigkeit und ihrer Unangreifbarkeit durch schwache Säuren besonders geeignet.[3]) Man verwendet die Kieselsäure als Klärmittel entweder direkt in dialysierten Lösungen oder man erzeugt sie in kolloidaler Form in der zu klärenden Flüssigkeit, indem man Lösungen löslicher Silikate in entsprechender Weise zersetzt. Bei Bier und Wein braucht man keine anderen Substanzen als die Silikate selbst einzuführen, da der Gehalt dieser Flüssigkeiten an Milch-, Wein-, Apfel- und Bernsteinsäure zur Ausscheidung der Kieselsäure genügt. Zweckmäßiger ist jedoch der Zusatz von dialysierter kolloidaler Kieselsäurelösung, weil man so die Einführung eines Fremdkörpers, der von der Flüssigkeit zurückgehalten werden könnte, vermeidet.

Über die entfärbende Wirkung von **Baryumkarbonat**, z. B. auf Kaffee, berichtete *Marc*.[4])

Die trüben wässerigen Auszüge von Kirschen ließen sich leicht durch **Gelatine**[5]) klären.

Die Möglichkeit, trübe Flüssigkeiten dadurch zu klären, daß man in ihnen durch Zusatz von Reagenzien quantitativ verlaufende Fällungen vornimmt, wurde bereits erwähnt (Bd. I, S. 197). Z. B. reißt **Schwefelblei** bei seiner Ausfällung manche Verunreinigungen, namentlich Farbstoffe, mit sich.[6])

Ähnlich verhält sich auch ausfallendes **Baryumphosphat**.[7]) Um z. B. bei der **Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate** in Kinder-

[1]) Vgl. *B. Lach*, Über den Stand der Ceresinindustrie. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 573 (1913). — Siehe auch: *B. Lach*, Die Ceresinfabrikation. Halle a. S. (W. Knapp). 1911. S. 150—157.

[2]) *F. Fritz*, Über Bleichung mit Tonsil. Seifensieder-Zeitg. Bd. **40**, S. 962 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 110 (1914).

[3]) *F. P. Sobel*, Anorganische Kolloide als Klärmittel. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1307 (1912). — Vgl. ferner: *R. Marcus*, Verfahren zum Reinigen, Klären und Entfärben von Flüssigkeiten und Gasen. D. R.-P. 268.057; Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **27**, Ref.-Teil, S. 57 (1914) und Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 8 (1914).

[4]) *R. Marc*, Die Wechselbeziehungen zwischen Kolloiden und kristallinen Stoffen einerseits, Kristalloiden und amorphen Stoffen andrerseits, sowie einige Vorlesungsversuche zur Demonstration. Kolloid-Zeitschr. Bd. **13**, S. 281 (1913); Chem. Zentralblatt. 1914, Bd. I, S. 839.

[5]) *G. Masoni*, Versuche über die Extraktion des Farbstoffes aus der Kirsche und Untersuchungen über seine Eigenschaften. Staz. sperim. agrar. ital. Vol. **45**, p. 885 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 546.

[6]) Siehe z. B.: *P. A. Levene* und *W. A. Jacobs*, Über die Hexosen aus der d-Ribose. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 3142 (1910).

[7]) *Th. v. Fellenberg*, Die Bestimmung der löslichen Kohlehydrate und des Rohrzuckers in Kindermehlen, Back- und Konditorwaren. Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. Bd. **3**, S. 329 (1912).

mehlen, Backwaren oder dgl. ein absolut klares Filtrat zu erhalten, kann man nach *v. Fellenberg*[1]) den folgenden einfachen Weg einschlagen. Man versetzt die trübe wässerige Lösung oder Aufschwemmung des Kindermehls mit Phosphorsäure, fügt einen Tropfen Phenolphtalein und Barytwasser bis zum Umschlag der Farbe hinzu und macht wieder eben sauer. Man erhält so einen flockigen Niederschlag von Tribaryumphosphat, von welchem sehr leicht abfiltriert werden kann. Alle in Suspension befindlichen Teile, wie Fett, werden mit niedergerissen und das Eiweiß wird fast vollständig ausgefällt. Die wässerige Aufschlemmung nimmt man am besten bei 50° vor, einer Temperatur, bei der die Stärke noch nicht quillt. —

Zur Verhinderung des Umhüllens von Klärmitteln durch Gasbläschen, die das rasche Absetzen des Klärmaterials verhindern, wird die zu klärende Flüssigkeit nach einem von *Hagenmüller*[2]) angegebenen Verfahren in schnell aufeinander folgende Schwingungen versetzt, die durch Kombination einer in das Gefäß eingehängten Schallkugel und einer mit dieser im Ton übereinstimmenden Sirene erzeugt werden. Bei Anwendung einer stärkeren Sirene ist eine Schallkugel nicht erforderlich.[3])

Auch die Fähigkeit des elektrischen Stromes, Suspensionen in wässeriger Lösung niederzuschlagen, kann zur Klärung von Flüssigkeiten ausgenutzt werden und wird z. B. bei der Reinigung von Abwässern bereits im großen angewendet.[4])

γ) *Entfärbung auf chemischem Wege.*

Rein chemisch können Entfärbungen je nach der Natur der Verunreinigung durch reduzierende oder oxydierende Agenzien herbeigeführt werden.

Von den oxydierend wirkenden Entfärbungsmitteln sei nur das unter dem Namen „Lucidol" in den Handel gebrachte Benzoylsuperoxyd erwähnt. Das weiße und geruchlose, in Wasser unlösliche Pulver löst sich in Ölen bei 70—80° völlig klar auf und zerfällt bei höherer Temperatur in Benzoësäure bzw. dessen Anhydrid und aktiven Sauerstoff. Das Prä-

---

[1]) *Th. v. Fellenberg*, Die Bestimmung der löslichen Kohlehydrate und des Rohrzuckers in Kindermehlen, Back- und Konditorwaren. Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. Bd. **3**, S. 329 (1912).

[2]) *E. Hagenmüller*, Niederschlagen des Klärmittels in zu klärenden Flüssigkeiten D. R.-P. 231.271; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 158 (1911).

[3]) *E. Hagenmüller*, Vorrichtung zum Niederschlagen der Fremdstoffe in zu klärenden Flüssigkeiten. D. R.-P. 234.370; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 286 (1911).

[4]) Vgl. z. B.: Über das *Cottrell*sche Verfahren. Niederschlagen feiner Stoffteilchen durch elektrischen Strom. Tonindustrie-Zeitg. Bd. 37, S. 1245 (1913). — *A. Mootz* und *H. Gaudechon*, Beitrag zum Studium der Tone. Chem.-Zeitg. Bd. 38, S. 85 (1914). — *W. Wiebelitz* und *H. Genssen*, Kesselwasserreinigung. Franz. Pat. 455.968; Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 35 (1914).

parat dient hauptsächlich zum Bleichen von Fetten und Ölen, wozu meistens 0·1 bis höchstens 0·2% Lucidol ausreichen.[1])

Als Reduktionsmittel lassen sich z. B. Zinkstaub, Aluminiumamalgam, Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) usw. verwenden.

Aluminiumamalgam, d. h. einfach ein durch Eintauchen in eine Quecksilberchloridlösung aktiviertes Aluminium, bewährte sich bei der Entfärbung organischer Flüssigkeiten[2]) und speziell von Alkaloidextrakten.[3]) Taucht man aktiviertes Aluminium z. B. in alkoholische Lösungen, in denen man organische Stoffe mazeriert — z. B. Eingeweide zur Untersuchung auf Gifte —, so klären sich die Lösungen außerordentlich gut unter Abscheidung aller Fettstoffe und der Kolloide, die sie gewöhnlich stark verschmutzen. So konnten Strychnin und Morphin in Eingeweiden, selbst wenn die Menge der Alkaloide nur 0·0015 *g* auf 100 *g* betrug, nach Behandeln mit aktiviertem Aluminium mit Hilfe der Reaktionen von *Ogier* bequem und sicher nachgewiesen werden.[3])

Auch Gerbstoffextrakte (Tanninlaugen oder dgl.) können durch Reduktionsmittel, z. B. durch Natriumhydrosulfit, aber auch durch Oxydationsmittel entfärbt werden.[4]) Ferner werden die Karamelfarbstoffe von Natriumhydrosulfit sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung mehr oder weniger aufgehellt. Hydrosulfit erweist sich hier der schwefligen Säure weit überlegen. Durch viel frische Knochenkohle wird Karamel völlig absorbiert; die Entfärbung geht weit schneller und mit bedeutend geringerem Verbrauch an Kohle vor sich, wenn die Lösungen vorher mit Hydrosulfit gebleicht werden.[5]) Zur Klärung und Entfärbung von Zuckerlösungen empfahl *Deschamps*[6]) Kalziumhydrosulfit.

Dagegen bietet das Natriumhydrosulfit nach *Bonis*[7]) bei Nahrungsmitteln praktisch nur geringe Vorteile gegenüber der Anwendung von Alkalibisulfiten. Alle zur Entfärbung mit Hydrosulfit behandelten Nah-

[1]) *K. Lüdecke*, Fett- und Ölbleichmittel „Lucidol". Seifensieder-Zeitg. Bd. **35**, S. 1024 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, Bd. **II**, S. 1301. — Vgl. auch: *L. Vanino* und *A. Schinner*, Über das Benzoperoxyd als schwefelverdrängendes Mittel. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **47**, S. 699 (1914).

[2]) *A. D. Deros*, Reinigen und Entfärben von organischen Flüssigkeiten. Franz. Pat.; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 107 (1913).

[3]) *E. Kohn-Abrest*, Wirkung von aktiviertem Aluminium auf Alkaloidextrakte und seine Verwendung in der Toxikologie. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 185 (1913).

[4]) Vgl.: *G. Powarnin*, Praktische Fragen aus der Chemie der Gerbstoffe. Collegium 1912, S. 105; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 115 (1913).

[5]) *A. Herzfeld* und *Schneider*, Über die Bleichwirkung von Hydrosulfit auf Karamel und auf die beim Erhitzen von Rohrzucker entstehenden intermediären Farbstoffe. Zeitschr. d. Ver. Deutscher Zuckerindustr. 1907, S. 1088; Chem. Zentralbl. 1908, Bd. **I**, S. [illegible].

[6]) *L. Descamps*, Über die Wirkung von Hydrosulfiten in unreinen Zuckerlösungen. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. T. **31**, p. 46 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1710.

[7]) *A. Bonis*, Über Natriumhydrosulfit. Seine Anwendung zur Entfärbung in Nahrungsmitteln (Wein, Melasse etc.) Annal. des Falsifications. T. **5**, p. 369 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 1486.

rungsmittel (Zucker, Melasse, Wein, Teig) enthalten stets Thionsäurederivate, namentlich Tetrathionate oder Tetrathionsäure.

Von anderer Seite[1]) wurde dann allerdings der Nachweis geführt, daß sich bei rationeller Anwendung von Natriumhydrosulfit als Entfärbungsmittel in der Hauptsache Natriumbisulfit bildet, und daß Thiosulfat höchstens in zu vernachlässigenden Spuren auftritt.

Über Erfahrungen mit *Neubergs* Klärmittel bei der Zuckeranalyse berichtete *Claassen*[2]), über die Verwendung von trockenem basischen Bleiazetat zum Klären von Zuckersäften *Klapka*[3]); den Einfluß der verschiedensten Klärmittel auf das Aussehen des Weins erörterte *Dupont*.[4]) —

5. Aussalzen, fraktioniertes Fällen und fraktionierte Absorption.

(Vgl. Bd. I, S. 197—198.)

Die Methoden zur Enteiweißung von eiweißhaltigen physiologischen Flüssigkeiten, z. B. von Blutserum, Harn, Milch u. dgl., sind an anderer Stelle eingehend beschrieben worden (dieses Handb., Bd. I, S. 686—698, Bd. II, S. 373). Zum Enteiweißen können nach *Rona* u. a. kolloidales Eisenhydroxyd oder Mastixlösung dienen.

In eine verwandte Reihe von Vorgängen fällt die von *Ebler*[5]) ausgearbeitete Methode der „fraktionierten Adsorption", die zur Anreicherung des Radiums im Radium-baryumchlorid wertvolle Dienste leistet. Man verwendet zu diesem speziellen Zweck am besten kolloidales Mangansuperoxydhydrat.[6]) Die praktische Ausführung derartiger Adsorptionen mit Braunsteingel kann entweder in der Weise erfolgen, daß man frischgefällten Braunstein mit anzureichernden Lösungen des Radiums und Ba-

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, Über Natriumhydrosulfit. Annal. des Falsifications. T. 5, p. 579 (1912); Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel. Bd. **26**, S. 301 (1913) und Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 643.

[2]) *O. Claassen, Neubergs* Klärmittel bei der Zuckeranalyse. Zentralbl. f. Zuckerindustrie. Bd. **20**, S. 917 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 217 (1912).

[3]) *B. A. Klapka*, Über die Verwendung des trockenen basischen Bleiazetats zum Klären von Zuckersäften in Laboratorien. Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmens. Bd. 38, S. 22 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1706.

[4]) *E. Dupont*, Weinbehandlung mit schwefliger Säure. Annal. des Falsifications. T. 5, p. 198 (1912); Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel. Bd. **26**, S. 301 (1913).

[5]) *E. Ebler*, Über die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide (Methoden zur Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen.) Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1094 (1911). — *E. Ebler* und *M. Fellner*, Über die Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen durch „fraktionierte Adsorption". Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **44**, S. 2332 (1911). — Dieselben: Über die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. **73**, S. 1 (1911).

[6]) *E. Ebler*, Verfahren zur Darstellung, Isolierung und Anreicherung von Radium und anderen radioaktiven Stoffen. D. R.-P. 243.736; Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **I**, S. 760. — Derselbe, D. R.-P.-Anm. E. 18.715 IV/12 m, Zusatz zu D. R.-P. 243.736. — *E. Ebler* und *W. Bender*, Über die „fraktionierte Adsorption" und „fraktionierte Desadsorption" von Radium-Baryumsalzen an kolloidalem Mangansuperoxydhydrat. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 84, S. 77 (1913).

ryums schüttelt oder umrührt, oder dadurch, daß man aus Permanganatlösungen mit geeigneten Reduktionsmitteln, wofür sich besonders das Manganchlorür als zweckmäßig erwiesen hat, in Gegenwart der Radium-Baryumlösung den Braunstein ausfällt. Das niedergefallene oder mit der Radium-Baryumlösung geschüttelte Mangansuperoxydhydrat enthält dann relativ mehr Radium als Baryum im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial. Durch passende Wahl der Braunsteinmenge läßt es sich leicht erreichen, daß das gesamte Radium ausgeschieden wird, während ein großer Teil des Baryum gelöst bleibt. Aus den Absorptionsverbindungen des Mangansuperoxydhydrats mit Radium und Baryum läßt sich in einfachster Weise — durch Auflösen in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Salzsäuregas — wieder reines Radium-Baryumchlorid zurückgewinnen.[1]

Diese Methode der fraktionierten Adsorption kann voraussichtlich ganz allgemein wertvolle Dienste leisten, wenn es sich darum handelt, kleinste Mengen eines Stoffes von großen Mengen eines ihm sehr ähnlichen Stoffes zu trennen. —

Alkohole lassen sich aus wässeriger Lösung durch Zusatz von Kaliumkarbonat oder Kaliumfluorid[2] aussalzen, und zwar scheiden sich die höheren Alkohole gemäß ihrer schwereren Löslichkeit früher ab, als die niedrigeren. Hierauf gründete *v. Fellenberg*[3] ein Verfahren, in Alkoholgemischen Methylalkohol zum Zwecke seines Nachweises anzureichern (vgl. oben, S. 334).

V. Trennen auf Grund verschiedener chemischer Affinität.

(Vgl. Bd. I, S. 198—206.)

1. Waschen und Trocknen von Gasen.

(Vgl. Bd. I, S. 198—201.)

Zunächst sei daran erinnert, daß die chemische Reaktionsfähigkeit von Gasen oft stark beeinträchtigt wird, wenn man sie von jeder Spur Feuchtigkeit befreit. Namentlich für Oxydationsprozesse scheint die Anwesenheit von Wasserdampf, wenn auch nur in minimalen Mengen, eine conditio sine qua non zu sein. Völlig trockener Wasserstoff brennt z. B. nicht in völlig trockenem Sauerstoff.

Mit reinem und absolut trockenem Knallgas gefüllte Röhren können auf Rotglut erhitzt werden, ohne daß eine Vereinigung der beiden Gase eintritt; bei Einführung einer kleinen Menge Wasser in die trockenen Röhren erfolgt sofort Explosion. Werden die beiden Gase durch mehr-

[1] Vgl. im übrigen: *E. Ebler*, Über Neuerungen in der Technologie des Radiums und der Uranerze. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1190 (1913).

[2] *G. B. Frankforter* und *F. C. Frary*, Gleichgewichte in Systemen, die Alkohole, Wasser und Salze enthalten, mit einer neuen Methode der Alkoholanalyse. Journ. of Physical Chem. Vol. 17, p. 402 (1913); Chem. Zentralbl. 1913. Bd. **II**, S. 422.

[3] *Th. v. Fellenberg*, Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol. Mitt. a. d. Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hygiene. Bd. **4**, S. 141 (1913).

tägige Berührung mit Phosphorpentoxyd nur zum Teil getrocknet, so verbinden sie sich zwar, jedoch nur langsam, ohne Explosion; durch 10 Minuten langes Erhitzen über dem Bunsenbrenner konnte nur die Vereinigung eines Drittels des Volumens bewirkt werden.[1])

Ebenso erlischt eine Kohlenoxydflamme in völlig trockener Luft.[2]) Ferner bildet absolut trockener Sauerstoff mit Baryumoxyd keine Spur Baryumsuperoxyd, während schon 0·001 *g* Feuchtigkeit im Liter Sauerstoff ausreicht, um bei 500—600° reines, 100%iges Baryumsuperoxyd entstehen zu lassen.[3]) Man muß Wasser als einen kräftigen positiven Katalysator für den Ablauf solcher Prozesse bezeichnen, und es liegt nahe, als Reaktionszwischenprodukt vielleicht Wasserstoffsuperoxyd anzunehmen.[4]) Bei der Verbrennung von Kohle entsteht nach *Rhead* und *Wheeler*[5]) zuerst ein „physiko-chemischer Komplex“, dessen unter Bildung von Kohlenmon- und -dioxyd erfolgender Zerfall durch Feuchtigkeit beschleunigt wird.

Hilpert[6]) empfahl feuchten Sauerstoff für analytische Zwecke, z. B. für die Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl, ferner für die Elementaranalyse schwer verbrennlicher, insonderheit stickstoffhaltiger organischer Substanzen. —

Für das Waschen und Trocknen, kurz für die Reinigung von Gasen, kommen drei prinzipiell verschiedene Methoden in Betracht, die hier der Einheitlichkeit halber im Zusammenhange erörtert werden sollen:

a) die Reinigung auf mechanischem Wege,
b) „ „ „ physikalischem „
c) „ „ „ chemischem „

a) Die mechanische Gasreinigung.[7])

Um Gase von mitgeführten, suspendierten Stoffteilchen, Flüssigkeitsnebel oder dgl. zu befreien, kann man sie filtrieren, indem man sie z. B.

[1]) *H. B. Baker*, Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Proceed. Chem. Soc. Vol. **18**, p. 40 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, Bd. **I**, S. 741.

[2]) *Moritz Traube*, Über die Mitwirkung des Wassers bei der Verbrennung des Kohlenoxyds und das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd bei dieser Verbrennung. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Bd. **18**, S. 1890 (1885). — Vgl. ferner: *Th. F. E. Rhead* und *R. V. Wheeler*, Der Vorgang der Verbrennung der Kohle: Der Einfluß des Trocknens des Sauerstoffes. Journ. Chem. Soc. London, Vol. **103**, p. 1210 (1913); Chem. Zentralblatt. 1913, Bd. **II**, S. 1114.

[3]) Vgl. z. B.: *C. Engler*, Molekülverbindungen als Primärstufen chemischer Reaktionen. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1269 (1912). — Siehe ferner: *C. Engler* und *J. Weissberg*, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn) 1904, S. 138 ff.

[4]) Siehe darüber: *C. Engler* und *J. Weissberg*, l. c.

[5]) *Th. F. E. Rhead* und *R. V. Wheeler*, Die Art der Verbrennung von Kohle; Wirkung der Trocknung des Sauerstoffes. Chem.-Zeitg. Bd. 37, S. 1274 (1913).

[6]) *S. Hilpert*, Notiz über die Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung mit feuchtem Sauerstoff. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **46**, S. 949 (1913).

[7]) Vgl. auch z. B.: *W. W. Strong*, Die Theorie der Entfernung suspendierter Stoffe aus Gasen. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. 5, p. 858 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1832.

durch eine lange, mit Glaswolle, Watte, Asbestfasern oder dgl. gefüllte Röhre leitet. Der überaus feine und leichte Säurenebel, der z. B. bei der Wasserstoffentwicklung aus einem Metall und einer Säure von dem entweichenden Gase aus dem Reaktionsgemisch mitgerissen wird, wird am besten auf diese Weise abgefangen. Ferner werden so auch etwa vorhandene Ionen vernichtet.[1])

Oft genügt auch schon einfach die Einschaltung einer leeren Wasch- oder Saugflasche in die Waschapparatur, um ein Gas roh vorzureinigen.

Auch auf nassem Wege: mittelst Durchleitens durch eine mit Flüssigkeit gefüllte Waschflasche können Gase mechanisch von mitgerissenen Verunreinigungen befreit werden, ferner durch Wassereinspritzung in den Gasstrom.[2]) Auch durch mehrere dem Gasstrom entgegengestellte Prallflächen die Wirbelbildung veranlassen, wird eine weitgehende mechanische Reinigung bewirkt.[3])

b) Die physikalische Gasreinigung.

Hierher gehört die Reinigung von Gasen durch Wärmeentziehung, durch Elektrizität oder Magnetismus und durch Erzeugung von Temperatur- und Druckänderungen im steten Wechsel z. B. mit Hilfe von Schallwellen.

α) Gasreinigung durch Wärmeentziehung.

Die Reinigung, speziell die Trocknung von Gasen durch Abkühlung auf so niedrige Temperatur, daß der eine Gasbestandteil, z. B. Wasserdampf, in einer Vorlage allein kondensiert wird, ist eine oft sehr empfehlenswerte Methode, die sowohl im wissenschaftlichen Laboratorium wie in der Technik schon glänzende Erfolge gezeitigt hat.

Wird z. B. die in Hochöfen eingeblasene Luft durch starke Abkühlung von fast aller Feuchtigkeit befreit, so wird nicht nur eine namhafte Ersparnis an Brennmaterial, sondern sogar eine bessere Ausbeute an Roheisen erzielt. Hierzu sind allerdings Kältemaschinen notwendig, die in der Sekunde etwa 4½ *kg* Eis herzustellen vermögen.[4]) — Ferner empfiehlt sich

[1]) Vgl. z. B.: *E. H. Riesenfeld*, Stille elektrische Entladungen in Gasen bei Atmosphärendruck. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 725 (1911).

[2]) Vgl. z. B.: *A. Müller*, Ausscheiden fester Bestandteile aus Abgasen. D. R.-P. 231.550; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 194 (1911). — *O. Nagel*, Waschen und Absorbieren von Gasen mit Hilfe von Flüssigkeitsstrahlen. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **25**, S. 2111 (1912). — *W. L. Thomas*, Rauchreinigungsvorrichtung. D. R.-P. 263.904; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 568 (1913).

[3]) *C. Heine*, Vorrichtung zum Abscheiden von Verunreinigungen aus Gasen. D. R.-P. 230.182; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 84 (1911). — Siehe ferner auch: *Chr. Steg*, Vorrichtung zur Abscheidung von festen Verunreinigungen aus Gasen oder Dämpfen, insbesondere aus dem Brasen der Brikettfabriken. D. R.-P. 268.443; Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 27, Ref.-Teil S. 57 (1914). — *A. Müller*, Trockener Staubfänger. D. R.-P. 265.638; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 635 (1913).

[4]) *R. C. A. Banfield*, Anwendung künstlicher Kälte in Hüttenwerken. Chem.-Zeitg. Bd. 34, S. 1199 (1910).

das Verfahren zum Trocknen von Luft, die verflüssigt werden soll.[1] Auch in der Industrie des Steinkohlenteers wurde diese Methode angewandt, und zwar zur Abscheidung des Benzols und seiner Homologen gemäß ihren Taupunkten aus den Gasen der Kokereien.[2] Nach *Hempel*[3] ist das Trocknen von Gasen durch Kälte das wirkungsvollste Verfahren. Bei diesem Abscheiden von Dämpfen und Gasen ist es ein allgemeines Prinzip, daß die Abkühlung langsam ausgeführt werde, da bei schneller Abkühlung oft Nebel entstehen, die sich nur schwer verdichten lassen.

Bei schwer koerziblen Mischungen von Gasen handelt es sich entweder um totale Verflüssigung und darauffolgende Trennung durch teilweise Verdampfung und Rektifikation oder aber um die Abscheidung der weniger flüchtigen Bestandteile durch teilweise Kondensation. Das bekannteste Beispiel ersterer Art ist die Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus verflüssigter atmosphärischer Luft. Ein wichtiges Beispiel partieller Kondensation bildet die Gewinnung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen sowie die Abscheidung von Schwefelverbindungen und anderen Substanzen aus Gasgemischen, in denen nur der Wasserstoff unverflüssigt bleibt.[4]

Um Wasserstoff völlig zu trocknen, benützte *Nernst*[5] eine in sich zurückkehrende, also nach dem Gegenstromprinzip arbeitende Kupferspirale, die in ein Vakuumgefäß eintauchte, das ein wenig festes Kohlendioxyd enthielt. Um das kondensierte Wasser abzulassen, befindet sich am untersten Ende des Kupferrohres eine kleine Schraube.

Auch von beigemengtem Arsenwasserstoff kann Wasserstoff durch Abkühlung mittelst flüssiger Luft völlig befreit werden. Bereits bei -110^0 ist die Reinigung nahezu vollständig, absolut sicher ist sie bei -150^0.[6]

Ferner ist Salzsäuregas nach *Moissan*[7] durch Abkühlung leicht völlig trocken und rein zu erhalten. Man läßt das Gas durch Waschflaschen streichen, die auf -50^0 abgekühlt sind. Das so vorgetrocknete Gas wird dann durch starke Abkühlung mit flüssiger Luft in den festen Aggregatzustand übergeführt und das Gefäß luftleer gepumpt. Läßt man nun die

---

[1] *G. Claude*, Über das Trocknen der zu verflüssigenden Luft auf kaltem Wege. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1224 (1913) und Compt. rend. de l'Acad. des scienc. T. **157**, p. 466 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1549.

[2] *Chr. Heinzerling*, D. R.-P. 66.644 (1891) und Engl. Pat. 12.390 (1892); vgl.: *G. Lunge* und *H. Köhler*, Die Industrie des Steinkohlenteers. 5. Aufl. Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn) 1912, Bd. **I**, S. 164.

[3] *W. Hempel*, Allgemeine Gesichtspunkte der chemischen Technik. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 631 (1912).

[4] *C. v. Linde*, Rückblicke und Vorblicke auf die Entwicklung der Kältetechnik. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1119 (1910).

[5] *W. Nernst*, Über einen Apparat zur Verflüssigung von Wasserstoff. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 737 (1911).

[6] *Ch. Renard*, Über die Reinigung des industriellen Wasserstoffes durch Kälte. Compt. rend. de l'Acad. des scienc. T. **136**, p. 1317 (1903); Chem. Zentralbl. 1903, Bd. **II**, S. 158.

[7] Vgl.: *A. F. Holleman*, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Aufl. Leipzig (Veit & Co.) 1907, S. 39.

Masse auf höhere Temperatur steigen, so schmilzt sie, verdampft und liefert ein völlig reines Gas.

Die Arbeitsweise der totalen Kondensation und darauffolgenden Trennung durch fraktioniertes Absiedenlassen dient unter anderem zur Darstellung von Kohlensuboxyd (C_3O_2) nach *Diels*.[1])

Auch für gasanalytische Zwecke bewährt sich gelegentlich die Methode. Ihr Vorzug bei dieser Anwendung besteht darin, daß die gasförmigen Bestandteile als unveränderte Substanzen aus der Analyse hervorgehen und einzeln auf Reinheit geprüft werden können, und daß ihre Summe dem verwendeten Volumen entsprechen muß.[2])

Diese „Kondensationsanalyse" wurde namentlich von *Lebeau* und *Damiens*[3]) praktisch ausgebaut.

In manchen Fällen, z. B. zur Reinigung von Äthylen, ist eine besondere Abkühlung unnötig, es genügt, das unreine Gas zu komprimieren, um die Beimengungen zur Kondensation und damit zur Abscheidung zu veranlassen[4]), eventuell unter Vermittlung von Kohle.[5])

2) Gasreinigung durch Elektrizität oder Magnetismus.

Hochgespannte Elektrizität hat die Fähigkeit, beim Durchgang durch Gase oder Dämpfe, die feine Stoffteilchen suspendiert enthalten, diese

---

[1]) *O. Diels* und *B. Wolf*, Über das Kohlensuboxyd. I. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Bd. **39**, S. 692 (1906).

[2]) *E. Erdmann* und *H. Stoltzenberg*, Gasanalyse durch Kondensation. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Bd. **43**, S. 1702 (1910). — Vgl. auch: *O. Hauser* und *H. Herzfeld*, Zum Nachweis des Methans. I. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **45**, S. 3516 (1912).

[3]) *P. Lebeau* und *A. Damiens*, Über eine Methode zur Analyse der Gemische von Wasserstoff und gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Wasserstoff, Methan, Äthan und Propan. Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **156**, p. 144 (1913). — Dieselben, Über eine Methode zur Analyse der Gemische von Wasserstoff und gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Komplexe Gemische. Ebenda. T. **156**, p. 325 (1913). — Dieselben, Über die Bestimmung der Azetylen- und Äthylenkohlenwasserstoffe in den Gemischen gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Ebenda. T. **156**, p. 557 (1913). — Dieselben: Über die Zusammensetzung des Leuchtgases. Ebenda. T. **156**, p. 797 (1913). — Dieselben, Über die Zusammensetzung der bei der Einwirkung von Wasser auf die Uranium- und Thoriumkarbide entstehenden Gasgemische. Ebenda. T. **156**, p. 1987 (1913). — *A. Damiens*, Untersuchung der Einwirkung des Wassers auf die Karbide der seltenen Erden. Ebenda. T. **157**, p. 214 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 841, 1061, 1229, 1638, 2001 und 1913, Bd. **II**, S. 454, 462, 661 und 1120. — Vgl. auch: Über die Untersuchung kohlenwasserstoffhaltiger Gasgemische durch Anwendung tiefer Temperaturen. Journ. f. Gasbeleuchtg. u. Wasserversorgung. Bd. **56**, S. 1034 (1913). — Ferner: *E. Czakó*, Über die Entwicklung der Leuchtgasanalyse und die Anwendung von tiefen Temperaturen bei der Untersuchung von Leuchtgas. Ebenda. Bd. **56**, S. 1172 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 432.

[4]) Elektrochem. Werke, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Reinigung von Äthylen für katalytische Reaktionen, insbesondere zur Herstellung von Äthan. D. R.-P. 266.519; Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **26**, Ref.-Teil S. 726 (1913).

[5]) *Joh. Behrens*, Trennung von Gas-, Dampf- oder Dampfgasgemischen unter Vermittlung von Kohle (Holzkohle, Blutkohle) oder einem anderen absorbierenden Stoff. D. R.-P. 251.693; Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 594 (1912).

niederzuschlagen.[1]) Man kann sowohl Gleichstrom wie Wechselstrom anwenden. Handelt es sich um die Reinigung großer Gasmengen, die sich rasch bewegen, so eignet sich besser Gleichstrom. Man verbindet eine Nadelspitze mit dem einen Pol eines hochgespannten Gleichstroms, eine der Nadel gegenüberstehende Platte mit dem anderen Pol und läßt zwischen beiden Elektroden, die in einem Kanal angeordnet werden, den zu reinigenden Gasstrom hindurchströmen: Das Gas samt den darin suspendierten Stoffteilchen wird auf diese Weise mit der gleichen Elektrizität wie die Nadelspitze geladen, die Stoffteilchen werden von der entgegengesetzt geladenen Platte angezogen und bewegen sich zu ihr hin mit einer Geschwindigkeit, die proportional ihrer Ladung und der Spannungsdifferenz zwischen Spitze und Platte ist. Die Wirkungsweise des Wechselstroms ist etwas verschieden von der des Gleichstroms. Sie besteht darin, daß die suspendierten Teilchen zusammengeballt und dadurch — infolge ihrer größeren Schwere — zum raschen Niedersetzen gebracht werden.

Demgemäß eignet sich der Wechselstrom hauptsächlich in den Fällen, wo es sich um die Reinigung von nahezu ruhenden Gasmassen handelt, bei denen eine einfache Agglomerierung der suspendierten Teilchen in größere Aggregate ausreichend ist, ihre Abscheidung zu bewirken.

Man kann nach dieser Methode sowohl feste Körper (Rauch) als auch Flüssigkeitsteilchen (Nebel) aus Gasen entfernen. Für Laboratoriumsversuche genügen als Elektroden auf der einen Seite feine Nähnadeln oder Drahtborsten, auf der anderen Seite kann jede glatte leitende Fläche als Elektrode dienen.

In der Technik bewährten sich als Entladungselektroden am besten Metalldrähte, die mit Baumwolle, Asbest oder Glimmer versehen waren: die feinen Fäden der Gewebe bzw. die dünnen Schuppenränder des Minerals lieferten vorzüglich wirkende Entladungsspitzen, auch in stark saurer Atmosphäre.

Das Verfahren wurde schon 1824 von *Hochfeld* vorgeschlagen[2]), und zwar um gewöhnlichen Rauch zu unterdrücken. Zu einer im großen Maßstabe praktisch brauchbaren Methode wurde es aber erst seit 1907 von *Cottrell* ausgebaut[3]) (*Cottrell*sches Verfahren).

---

[1]) Vgl. z. B.: *K. Pietrusky,* Das *Cottrell*sche Verfahren, feine Stoffteilchen mittelst des elektrischen Stromes niederzuschlagen. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 25, S. 2107 (1912). — *R. Hoffmann,* Die von Teilnehmern des VIII. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in New-York im Anschlusse an denselben ausgeführte Studienreise durch die Vereinigten Staaten. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1119 (1913).

[2]) Eine historische Zusammenstellung der Bearbeiter des Verfahrens findet sich bei *R. Hoffmann,* l. c.

[3]) *F. G. Cottrell,* Trennung schwebender Teilchen gasförmiger Körper mittelst hochgespannter Elektrizität. D. R.-P 230.570; Chem.-Zeitg. Bd. 35. Rep. S. 84 (1911). — Derselbe, Die Fällung suspendierter Teilchen durch Elektrizität. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. 3, p. 542 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, Bd. **II**, S. 1969. — Siehe auch: *K. Pietrusky,* Das *Cottrell*sche Verfahren, feine Stoffteilchen mittelst des elektrischen Stromes niederzuschlagen. Zeitschrift für angew. Chemie. Bd. **25**, S. 2107 (1912). —

Nach *Püning*[1]) benutzt man als eine Elektrode nicht Metallspitzen, sondern dünne elektrisierte Wasserstrahlen, die aus etwa nadelstichgroßen Löchern sprühen. —

Zum Reinigen von Gasströmen, die magnetische Stoffteilchen mit sich führen, wird das Gas zwischen starken Magneten hindurchgeleitet und auf diese Weise von seinen Verunreinigungen befreit.[2]) —

Nach *Claude*[3]) kann man Neon aus Gasgemischen isolieren, wenn man bei vermindertem Druck elektrische Entladungen zwischen Kohlen- oder Metallelektroden durch das Gemisch hindurchgehen läßt. Stickstoff, Sauerstoff und Helium werden bedeutend rascher als Neon absorbiert, so daß diese nach genügend langer Einwirkung allein, bzw. mit etwa vorhandenem Wasserstoff oder Argon zurückbleibt. (Vgl. auch unten, S. 411.)

γ) *Gasreinigung durch Erzeugung von periodischen Temperatur- und Druckänderungen.*

Zur Beseitigung von Kondensationsnebeln aus Gasen kann man das Gemenge wiederholt erwärmen und abkühlen[4]) oder auch wechselnden Drucken aussetzen.[5]) Beide Methoden werden in einfachster Weise gleichzeitig angewendet, wenn man in der Nebelatmosphäre einen geeigneten Ton erzeugt, der ja bekanntlich Druck- und Temperaturschwankungen in der Zeitfolge seiner Schwingungen bedingt. So kann man z. B. durch eine nach Art der „chemischen Harmonika" konstruierte Vorrichtung mittelst einer brennenden Flamme in einem Teile der Rohrleitung einen passenden Ton erzeugen.[6]) —

Auf die Tatsache, daß Elektronen — z. B. durch Radiumstrahlen ionisierte Luft — in unterkühlten Dämpfen die Zentren von Flüssigkeitskeimen werden und dadurch Nebelbildungen veranlassen können, selbst wenn der Dampf sich noch gar nicht in gesättigtem Zustand befindet, sei

---

J. H. *Strong*, Die elektrische Fällung in Gas suspendierter Stoffe. Journ. Franklin. Inst. Vol. **174**, p. 239 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 1800. — Vgl. ferner: Über das *Cottrell*sche Verfahren, Niederschlagen feiner Stoffteilchen durch elektrischen Strom. Tonindustrie-Ztg. Bd. **37**, S. 1245 (1913). — Neuere Ergebnisse der Staubausfällung mit *Cottrells* elektrostatischem System. Eng. and Min. Journ. Vol. **96**, p. 247 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 563 (1913).

[1]) *H. Püning*, Verfahren zur elektrischen Reinigung staub- oder nebelhaltiger Luft und Gase unter Verwendung sprühender Elektroden. D. R.-P. 262.882; Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 727 und Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 495 (1913).

[2]) Siehe z. B.: *Georgius*, Sozialtechnik. Bd. **10**, S. 113 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 194 (1911).

[3]) *G. Claude*, Trennung des Neons aus den Gasgemischen. Franz. Pat. 456.694; Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 39 (1914).

[4]) *J. Ephraim*, Verfahren zur Beseitigung von Kondensationsnebeln. D. R.-P. 163.370; Chem. Zentralbl. 1905, Bd. **II**, S. 1205.

[5]) *Wi. Ostwald*, Verfahren zur Beseitigung und Kondensation von Nebeln in der chemischen Technik. D. R.-P. 195.080; Chem. Zentralbl. 1908, Bd. **I**, S. 1104.

hier nur hingewiesen, da diese physikalischen Erscheinungen noch keine praktische Anwendung gefunden haben.[1])

c) Die chemische Gasreinigung.

α) *Arten der Reinigung.*

Man kann Gase chemisch entweder auf trockenem oder auf nassem Wege reinigen.

αα) *Chemische Gasreinigung auf trockenem Wege.*

Die Reinigung bei gewöhnlicher Temperatur (Trocknung mittelst Chlorkalziumröhren, Absorption von Kohlendioxyd in Türmen, die mit Kalk beschickt sind u. dgl.) bietet laboratoriumstechnisch keine Schwierigkeiten.

Bisweilen muß jedoch bei höheren Temperaturen gearbeitet werden, z. B. in der Elementaranalyse, wenn Stickoxyde durch eine glühende Spirale aus Kupferdrahtnetz, Halogene durch zusammengerolltes heißes Silberblech usw. zurückgehalten werden sollen (vgl. Bd. I, S. 309 u. 311).

Um Argon von Wasserstoff und Kohlenoxyd vollständig zu befreien, muß das Gas wiederholt durch eine Eisenröhre über glühendes Kupferoxyd und dann über festes Kalihydrat, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd geleitet werden. Eine Apparatur, die das Gas selbsttätig zu einem Kreislauf zwingt, und die auch sonst zur Gewinnung reiner Gase anwendbar ist, gaben *Fischer* und *Hähnel*[2]), ferner *Skossarewski* und *Germann*[3]) an.

Um Sauerstoff von Wasserstoff und kohlenstoffhaltigen Gasen zu befreien, leitet man das Gas nach *Berthelot*[4]) am besten durch eine dicke, rotglühende Röhre aus Kupfer. Auf dieselbe Weise kann auch Wasserstoff von Arsenwasserstoff, das sich in der Glühhitze in Arsen und Wasserstoff zersetzt, befreit werden.[5])

ββ) *Chemische Gasreinigung auf nassem Wege.*

Die Reinigung von Gasen auf nassem Wege ist die am häufigsten angewendete Methode, um Gasgemische chemisch in ihre Komponenten zu zerlegen — sowohl für analytische Zwecke als auch rein präparativ zwecks

---

[1]) Siehe im übrigen z. B.: *J. J. Thomson,* Die Entladung der Elektrizität durch Gase. Leipzig (Barth) 1900, S. 7. — *Joh. Stark,* Die Elektrizität in Gasen. Leipzig (Barth) 1902, S. 382.

[2]) *Franz Fischer* und *O. Hähnel,* Über die Reindarstellung von Argon und Stickstoff. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 1436 (1910).

[3]) *M. Skossarewski* und *F. Germann,* Anordnung zur selbsttätigen Zirkulation eines Gases in einem geschlossenen Kreis. Journ. de Chim. physique. T. **11**, p. 584 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 1.

[4]) *Berthelot,* Über die Verunreinigungen des komprimierten Sauerstoffs und deren Rolle bei den mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe ausgeführten Verbrennungen. Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **135**, p. 821 (1902); Chem. Zentralbl. 1903, Bd. **I**, S. 55.

[5]) Vgl. z. B.: Über das Bleilöten mit Wasserstoff. Die Darstellung und Reinigung des letzteren. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 2, S. 204 (1895—1896).

Gewinnung reiner Gase. Man schüttelt das Gas mit dem gelösten Absorbens oder leitet es in möglichst feinen Bläschen durch die Lösung hindurch, wobei man für eine möglichst lange und innige Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit sorgt.

γ) *Absorptionsgefäße für Gase.*

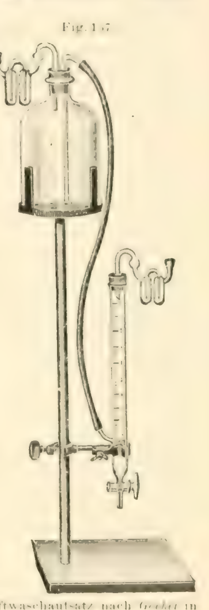
Von diesen Apparaten sind sowohl für die trockene wie für die nasse chemische Gasreinigung eine so überaus große Zahl Neuheiten vorgeschlagen worden, daß hier nur eine verhältnismäßig kleine Zahl besonders praktisch erscheinender Vorrichtungen beschrieben werden kann.

Fig. 136.



Luftwaschaufsatz nach *Göckel*.

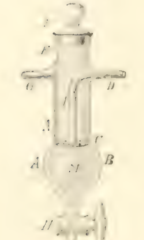
Fig. 137.



Luftwaschaufsatz nach *Göckel* in Verbindung mit einer Titriervorrichtung.

Bei der Gasreinigung auf nassem Wege ist stets zu bedenken, ob die Möglichkeit vorliegt, daß die Waschflüssigkeit aus irgend einem Grunde zurücksteigen und dadurch Schaden anrichten kann.[1]) Gegebenenfalls sind von vornherein Gegenmaßregeln zu ergreifen.[2])

Fig. 138.



Wasch- und Trockenvorrichtung nach *Spang*.

ζζ) *Gaswaschaufsätze.*

Um die Luft des toten Raumes in Büretten, Titrierapparaten, Standflaschen und dgl. vor ihrem Zutritt zu dem Material von ihren schädlichen Bestandteilen (Sauerstoff, Kohlendioxyd, Feuchtigkeit) zu befreien, kann man den von *Göckel*[3]) angegebenen Luftwaschaufsatz (Fig. 136) benutzen. Man beschickt ihn je nach dem Verwendungszweck mit alkalischer Pyrogallollösung oder Lauge. Seine doppelte Verwendung an einem Titrierapparat zeigt Fig. 137.

Die zum Aufhängen bestimmte Wasch- und Trockenvorrichtung nach *Spang* (Fig. 138) kann zum Waschen eines Gases gleichzeitig durch ein flüssiges und festes Reinigungsmittel dienen. Das Gas durchstreicht z. B.

[1]) Über das Zurücksteigen von Flüssigkeit aus Waschflaschen oder dgl. infolge der ungleichen Diffusion mancher Gase, namentlich von Kohlendioxyd, durch Kautschukschläuche siehe z. B. dieses Handbuch, Bd. **VI**, S. 650—651.

[2]) Siehe z. B.: *H. Fischer*, Eine Abänderung des *Schulte*schen Schwefelbestimmungsapparates für Roheisen und Stahl. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1223 (1913).

[3]) *H. Göckel*, Luftwaschaufsatz für Büretten, Titrierapparate, Standflaschen usw. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 279 (1911).

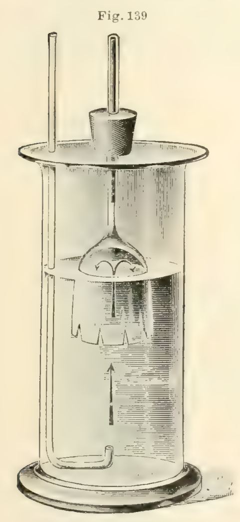
zuerst konzentrierte Schwefelsäure, die sich in dem unteren birnförmigen Teil des Apparates befindet, und wandert dann durch einen eingeschmolzenen und mit Glaswolle bedeckten Siebboden in die obere zylindrische Kammer, die z. B. mit Phosphorpentoxyd beschickt ist.[1])

ββ) *Waschflaschen für Gase.*

Die Neukonstruktionen dieser Apparate sind besonders zahlreich.

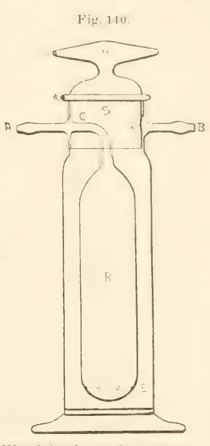
Eine einfache, dabei billige und sehr wirksame Gaswaschflasche kann man sich mit Hilfe der von *Müller*[2]) angegebenen Absorptionsglocke aus

Fig. 139



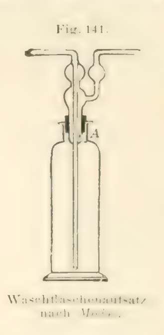
Intensiv-Waschflasche nach *Schilling.*

Fig. 140.



Waschflasche nach *Artmann.*

Fig. 141.



Waschflaschenaufsatz nach [illegible].

einer gewöhnlichen Pulverflasche leicht selbst herstellen (Fig. 139). Durch die am Rande der Glocke angebrachten acht keilförmigen Schlitze durchströmt das Gas in langsamem Tempo und in kleinen Bläschen die Waschflüssigkeit, so daß eine sehr innige Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit herbeigeführt wird.[3])

Waschflaschen, die man durch eine einfache Drehung des eingeschliffenen Kopfteils gegen die Außenluft verschließen kann, gab *Guttmann*[4]) und ferner *Artmann*[5]) an (Fig. 140). In derartigen Waschflaschen ist erstens die Waschflüssigkeit bei Nichtgebrauch vor den Einwirkungen der Atmosphäre geschützt (z. B. konzentrierte Schwefelsäure vor dem An-

---

[1]) Wasch- und Trockenvorrichtung zum Aufhängen nach *Spang.* Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 843 (1912).

[2]) *Eug. R. E. Müller,* Absorptionsglocke für die Schwefelbestimmung. Stahl und Eisen. Bd. **32**, S. 494 (1912).

[3]) *H. Schilling,* Über eine selbstkonstruierbare Intensiv-Gaswaschflasche. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 739 (1912).

[4]) *O. Guttmann,* Zuschrift a. d. Redaktion. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 93 (1910).

[5]) *P. Artmann,* Eine neue Waschflasche. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 59 (1910).

ziehen von Wasserdampf, Laugen vor der Aufnahme von Kohlendioxyd, sauerstoffzehrende Flüssigkeiten vor der Absorption von Sauerstoff), und zweitens spart man in der Apparatur einen Regulierhahn für den Gasstrom. Die Waschflasche ist der von *Raikow* angegebenen sehr ähnlich (vgl. Bd. I, S. 200, Fig. 578). Ebenfalls einen Abschluß des Innenraumes der Waschflasche von der äußeren Luft und eine Regulierung des Gasstromes gestattet in einfacher Weise der Waschflaschenaufsatz, den *Michel*[1]) vorschlug (Fig. 141). Man braucht den Aufsatz im Gummi- oder gut paraffinierten Korkstopfen nur nach oben oder unten zu schieben, um die Gaseintrittsöffnung *A* zu verdecken oder wieder frei zu legen.

Die Sicherheitswaschflasche nach *Mauthner*[2]) (Fig. 142) zeichnet sich dadurch aus, daß sie weder einen Schliff besitzt noch irgend eine

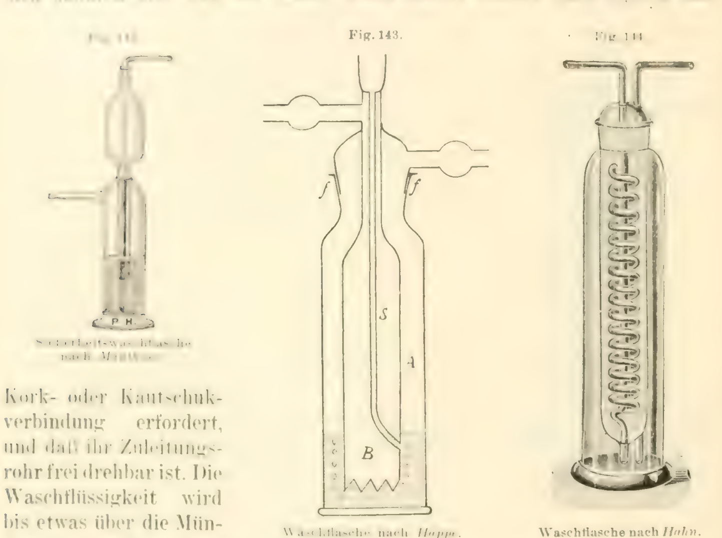


Fig. 142. Sicherheitswaschflasche nach *Mauthner*.

Fig. 143. Waschflasche nach *Happe*.

Fig. 144. Waschflasche nach *Hahn*.

Kork- oder Kautschukverbindung erfordert, und daß ihr Zuleitungsrohr frei drehbar ist. Die Waschflüssigkeit wird bis etwas über die Mündung des weiteren, aus dem oberen Teil herabreichenden Rohres eingefüllt. Bei Verstopfung der Leitung steigt die Flüssigkeit in die obere Kammer, so daß das Gas durch das weitere Rohr entweichen kann. Bei zu rascher Absorption dringt umgekehrt auf demselben Wege Luft ein.

Eine prinzipiell ganz ähnliche Waschflasche gab *Happe*[3]) an (Fig. 143). Der Innenraum dieser Flasche steht aber dauernd mit der Außenluft

[1]) *F. Michel*, Aufsatz für Gaswaschflaschen, Spritzflaschen usw. mit Abschlußvorrichtung. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 72 (1911).

[2]) *J. Mauthner*, Sicherheits-Waschflasche. Chem.-Zeitg. Bd. 33, S. 412 (1909).

[3]) *G. Happe*, Zuverlässig arbeitende Sicherheitswaschflasche. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 650 (1911).

durch das enge Mittelrohr in Verbindung, sobald der Gasstrom unterbrochen ist. Denn in diesem Fall findet ein Niveauausgleich zwischen der Flüssigkeit in der Flasche und in dem weiten Zuleitungsrohr statt, die untere Öffnung des bis dahin durch die Waschflüssigkeit abgesperrten Sicherheitsrohres wird freigelegt und hierdurch der Innenraum der Flasche unter Atmosphärendruck gesetzt.

Besonders wirksam sind die Waschflaschen, die das Gas wie in der *Winkler*schen Absorptionsschlange (siehe Fig. 160, S. 402) durch eine Düse unten in ein Spiralrohr eintreten lassen. Infolge der saugenden Wirkung des strömenden Gases wird die Waschflüssigkeit in derartigen Apparaten in steter Zirkulation erhalten. Außer der bereits erwähnten Waschflasche nach *Walter* (vgl. Bd. I, S. 200, Fig. 377) beruhen die von

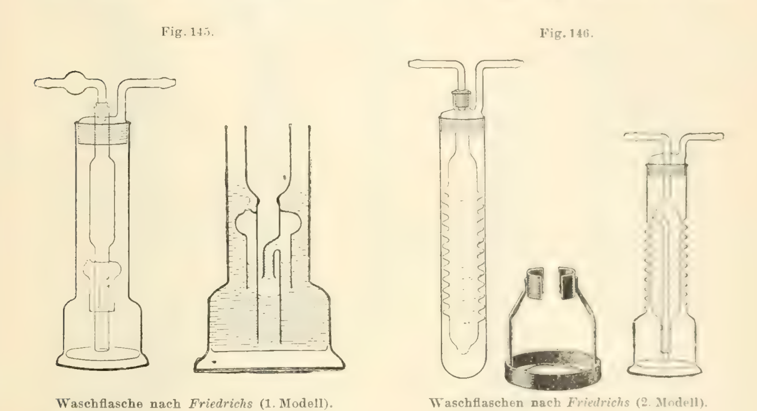


Fig. 145. Waschflasche nach *Friedrichs* (1. Modell).

Fig. 146. Waschflaschen nach *Friedrichs* (2. Modell).

Raikow[1]), sowie von *Gahl*[2]) angegebenen Apparate auf diesem Prinzip. Neuerdings schlug wiederum *Hahn*[3]) eine derartige Waschflasche vor (Fig. 144).

Auch in der Waschflasche nach *Friedrichs*[4]) (Fig. 145) ist das Gaseinleitungsrohr oberhalb der Endöffnung mit einer Düse versehen, die bei fließendem Gasstrom eine Saugwirkung auf die Waschflüssigkeit ausübt und diese daher gut durchmischt. In einer anderen Waschflasche desselben

---

[1]) *P. N. Raikow*, Über einige Laboratoriumsapparate. 1. Verbesserte Wasch- und Absorptionsflasche. Chem.-Zeitg. Bd. 18, S. 1996 (1894).

[2]) *R. Gahl*, Studien zur Theorie der Dampfdrucke. Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 33, S. 178 (1900).

[3]) *C. Hahn*, Verbesserte Gaswasch- und Absorptionsflasche. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 26, S. 448 (1913).

[4]) Gaswaschflasche mit verbesserter Zuleitungsrohre nach *Friedrichs*. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 323 (1911).

Verfassers[1]) ist entweder das Zuleitungsrohr oder das äußere Gefäß schraubenförmig ausgebildet (Fig. 146). Die Gasblasen müssen infolgedessen durch einen etwa 125 cm langen spiralförmigen Kanal gleiten und gelangen hier in innige Berührung mit der Waschflüssigkeit.

Eine Waschflasche, die in ihrem unteren Teil zur Erzeugung möglichst feiner Gasbläschen zwei siebartig durchlöcherte, herausnehmbare Platten enthält, wurde von *H. Adämmer* angegeben[2]) (Fig. 147). Eine ähnliche Wirkung wird in der von *Michel*[3]) vorgeschlagenen Waschflasche durch eine Einschnürung des zylindrischen Gefäßes und eine Glasperlen-

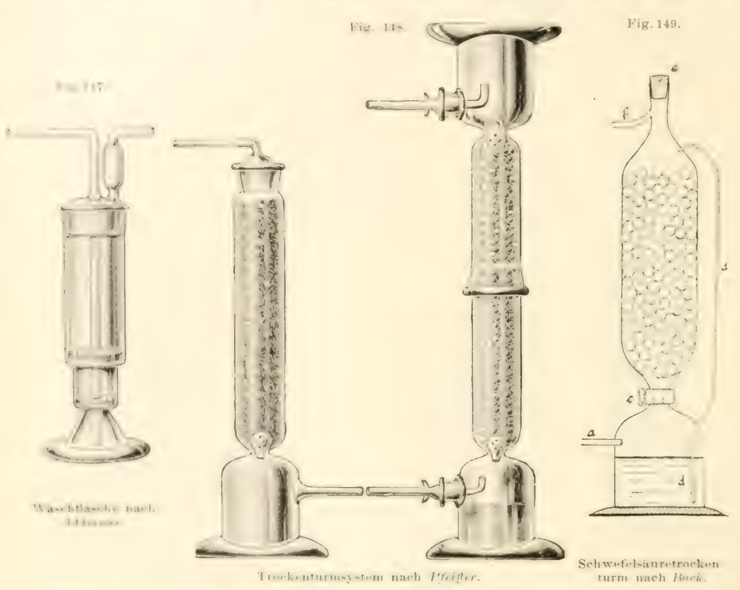


Fig. 147. Waschflasche nach *Adämmer*.

Fig. 148. Trockenturmsystem nach *Pfeiffer*.

Fig. 149. Schwefelsäuretrockenturm nach *Bock*.

packung erzielt. Auf die Gaswaschflaschen von *Borck*[4]), *Suchier*[5]) u. A., die nichts prinzipiell Neues bieten, sei hier nur hingewiesen.

[1]) *Fr. Friedrichs*, Neue Gaswaschflaschen. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **50**, S. 175 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 65 (1911). — Siehe auch z. B.: *L. M. Dennis* und *H. J. O'Brien*, Die Bestimmung des Phosphors im technischen Azetylen. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **7**, p. 834 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 147 (1913).

[2]) Vgl. *Th. Grzeschik*, Einige neue Laboratoriumsapparate. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1040 (1910).

[3]) *J. Michel*, Waschflasche mit geteilter Flüssigkeitsschicht. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1228 (1910).

[4]) *H. Borck*, Eine neue Gaswaschflasche. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 39 (1910). — Derselbe, Eine verbesserte Gaswaschflasche. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1252 (1911).

[5]) *Suchier*, Sicherheitsgaswaschflasche. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **26**, S. 736 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 209.

Über eine praktische Art der Reihenschaltung von Waschflaschen und eine handliche Montage von Waschflaschen an *Kipp*schen Apparaten berichtete *Reckleben.* [1])

γγ) Trockentürme.

Der von *Pfeiffer* [2]) angegebene Doppelturm (Fig. 148) dient zum schnellen und intensiven Trocknen größerer Gasmengen durch konzentrierte Schwefelsäure. Er besteht aus einem großen und ziemlich weiten Trockenturm nach *Fresenius* (vgl. Bd. I, S. 201 und Fig. 382, S. 200), auf dessen Halsschliff ein zweiter Turm von genau derselben Form und Größe umgekehrt stehend und luftdicht aufgesetzt ist. Der gesamte Hohlraum

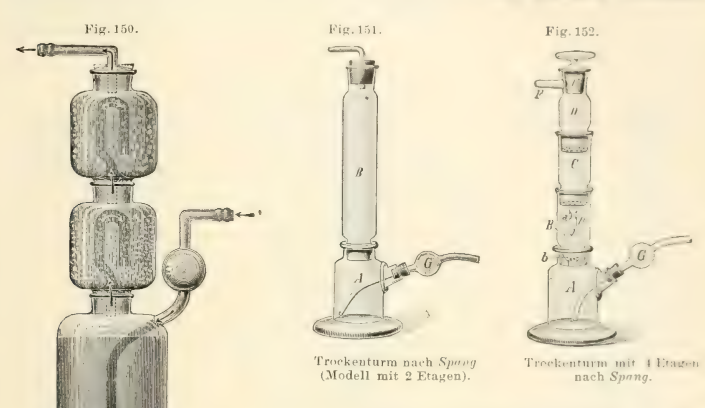


Fig. 150. Trockenturm nach *Hase.*

Fig. 151. Trockenturm nach *Spang* (Modell mit 2 Etagen).

Fig. 152. Trockenturm mit 4 Etagen nach *Spang.*

ist mit großen Glasperlen ausgefüllt. In den Apparat wird durch den unteren Tubus konzentrierte Schwefelsäure bis zur halben Höhe des erweiterten Teils gegossen. Dreht man den Apparat um, so rieselt die Schwefelsäure durch den mit Glaskugeln gefüllten Raum hindurch nach unten, wo sie sich sammelt. In diesem Zustand ist der Apparat gebrauchsfertig. Man verwendet etwas lange Kautschukschläuche und kann dann auch während des Betriebes den Turm von Zeit zu Zeit umdrehen, und dadurch die Glasperlen von frischem mit der Waschflüssigkeit benetzen. Das Absorbens wird auf diese Weise gründlich ausgenutzt.

Eine naheliegende sinnreiche Modifikation dieser Vorrichtung gab *Bach* [3]) an (Fig. 149). Die Handhabung des Apparates erhellt ohne weiteres

[1]) *H. Reckleben*, Einfache Vorrichtung zur handlichen Benutzung einer Reihe von Waschflaschen. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 279 (1911).

[2]) Umkehrbare Schwefelsäuretürme nach Prof. Dr. *Pfeiffer*, zum Austrocknen größerer Gasmengen. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 142 (1910).

[3]) *H. Bach*, Ein Schwefelsäuretrockenturm. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 267 (1910).

aus der Zeichnung. Ist der in der Einschnürung befindliche Hahn geöffnet, so durchstreicht das Gas die feuchten Glaskugeln und wird gewaschen, wird er für kurze Zeit geschlossen, so wird die Waschflüssigkeit durch das seitliche Rohr emporgedrückt und berieselt die Glaskugeln von frischem. Vorausgesetzt ist hierbei nur, daß das Gas unter genügendem Druck steht.

Trockentürme (und ebenso Gaswaschaufsätze) mit mehreren senkrecht übereinander angeordneten Absorptionskammern sind in Anlehnung an einen von *Fuchs*[1] angegebenen Demonstrationsapparat, der die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Salzlösungen veranschaulicht, von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden, so u. a. von *Ulrich*[2] (siehe auch weiter

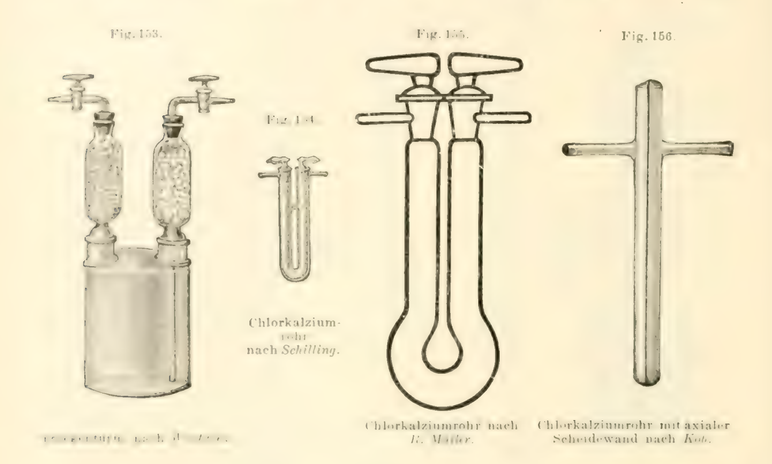


Fig. 153. Trockentürme nach *Woytaček*.

Fig. 154. Chlorkalziumrohr nach *Schilling*.

Fig. 155. Chlorkalziumrohr nach *R. Müller*.

Fig. 156. Chlorkalziumrohr mit axialer Scheidewand nach *Kob*.

unten, S. 440, dessen Gasentwicklungsapparat), *Hase*[3] (Fig. 150) und *Spang*[4] (Fig. 151 u. 152). Man beschickt z. B. den untersten Raum mit Schwefelsäure und die obere Kammer mit Chlorkalzium oder Phosphorpentoxyd. In dem zuletzt abgebildeten Apparat sind die zwei unteren Kammern für flüssige, die zwei oberen für feste Absorptionsmittel bestimmt.

Ein ähnliches Trockensystem schlug auch *Woytaček*[5] vor (Fig. 153).

[1] *G. Fuchs*, Apparat zum Demonstrieren der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die verschiedenen Metallsalze. Chem.-Zeitg. Bd. **22**, S. 376 (1898).

[2] Wasch- und Trockenapparat für Gase nach *Ulrich*. Chem.-Zeitg. Bd. **25**, S. 1062 (1901).

[3] *R. Hase*, Zuschrift an die Redaktion. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 31 (1913).

[4] Gasreinigungs- und Trockentürme nach *Spang*, Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1202 (1912) u. Bd. 37, S. 31 (1913).

[5] *C. Woytaček*, Ein neues Trockensystem. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 316 (1912).

88) *Chlorkalziumröhren.*

Die U-förmige Gestalt der üblichen Chlorkalziumröhren hat den Nachteil, daß diese an der gebogenen Stelle überaus leicht zerbrechlich sind. Diesem Übelstand abzuhelfen bezwecken eine große Zahl Vorschläge.

Am einfachsten ist es, einen Glassteg oben zwischen den Schenkeln des U-Rohres anzubringen[1] (Fig. 154) oder die beiden Schenkel bis nahe zur Berührung aneinanderzuführen[2] (Fig. 155).

Noch praktischer, weil bruchsicherer und leichter zu reinigen, erscheinen U-Röhren, deren Schenkel ihrer ganzen Länge nach miteinander verschmolzen sind[3] (Fig. 156). Der Absorptionsraum dieser Apparate bildet also nur eine einzige Röhre, die axial durch eine gläserne Scheidewand in zwei Hälften geteilt ist.

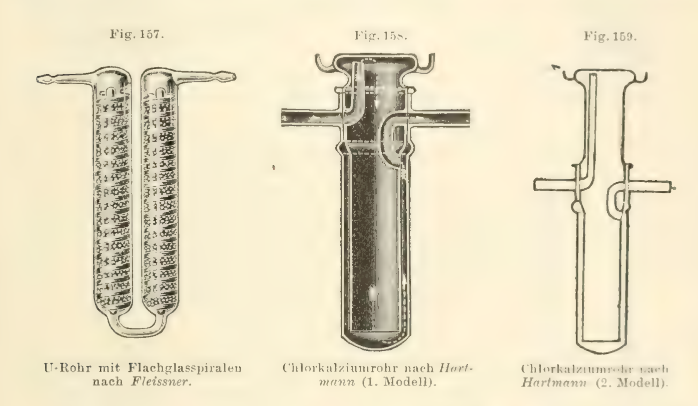


Fig. 157. U-Rohr mit Flachglasspiralen nach *Fleissner*.

Fig. 158. Chlorkalziumrohr nach *Hartmann* (1. Modell).

Fig. 159. Chlorkalziumrohr nach *Hartmann* (2. Modell).

Um in Chlorkalziumröhren die Schichtlänge des Absorptionsmittels und dadurch die Waschwirkung zu vergrößern, gibt man ihnen nach *Hargue*[4]) drei Schenkel, zwischen denen man zweckmäßig zur Erhöhung der Bruchfestigkeit ebenfalls gläserne Brücken anbringt. Auch kann man bei Anwendung flüssiger Absorptionsmittel die gewöhnlichen U-Röhren zur Vergrößerung der wirksamen Oberfläche mit Glasperlen füllen und in

[1]) Siehe z. B.: *O. Schilling*, Verbessertes Trockenröhrchen. Chem.-Zeitg. Bd. 30. S. 1146 (1906). — Vgl. ferner: *J. Wetzel*, Dieses Handbuch. Bd. I. S. 298 und Fig. 435. S. 299. — *W. H. Mc Intire*, Neues Trockenröhrchen. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 33. p. 450 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. 35, Rep. S. 161 (1911). — *J. S. Mc Hargue*, Ein neuer Absorptionsapparat. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. 3. p. 112 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. 35. Rep. S. 161 (1911).

[2]) *Rich. Müller*, Neue und praktische Form des Chlorkalziumrohres in U-Form. Chem.-Zeitg. Bd. 34. S. 649 (1910).

[3]) *Chr. Kob & Co.*, Neue Absorptions- und Trockenröhren. Chem.-Zeitg. Bd. 26. S. 1109 (1902).

[4]) *J. S. Mc Hargue*, l. c.

die Schenkel außerdem Flachglasspiralen einsetzen, die das Gas zwingen, einen langen Weg durch die Flüssigkeit zurückzulegen.[1]) (Fig. 157.)

An Stelle von U-förmig gebogenen Röhren sind vielfach stehende kleine Trockentürmchen in Gebrauch, die sich wegen ihrer handlichen und stabilen Form sehr empfehlen. Man kann sie beim Wägen auf die Wageschale stellen, spart also einen Aufhängedraht oder dgl. Die Chlorkalziumröhren nach *Hartmann*[2]) (Fig. 158 u. 159) können durch Drehen des eingeschliffenen Kopfteils mit einem Handgriff geschlossen werden. Ganz

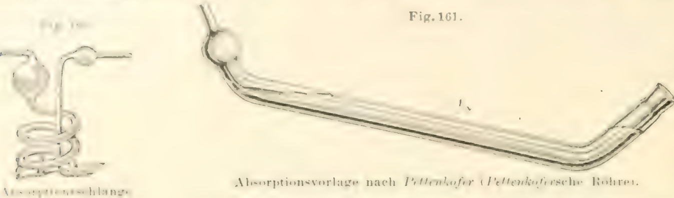


Fig. 160. Absorptionsschlange nach Cl. Winkler.

Fig. 161. Absorptionsvorlage nach *Pettenkofer* (*Pettenkofer*sche Röhre).

ähnliche Chlorkalziumtürmchen, ebenfalls durch Drehen des Stopfens verschließbar, sind auch von anderer Seite vorgeschlagen worden.[3])

Fig. 162. Absorptionsvorlage nach *Péligot*.



εε) *Absorptionsvorlagen für Gase.*

Von den vielen Hundert Abarten von Absorptionsvorlagen, die meistens speziellen analytischen Zwecken angepaßt sind, seien hier nur einige wenige von allgemeinerer Anwendbarkeit beschrieben.

Winklers Absorptionsschlange[4]) (Fig. 160), die Nachfolgerin der *Pettenkofer*schen Röhre[5]) (Fig. 161) und des *Péligot*schen Rohres[6]) (Fig. 162), besteht aus einem auf drei angeschmolzenen Glasfüßen ruhenden, spiralförmig ansteigenden Glasrohr, das oben in einer Kugel mit Gasableitungsrohr endigt, und in das unten eine Düse für den Gaseintritt eingeschmolzen ist. Das Gas bewegt sich in Gestalt einer fortlaufenden Reihe kleiner Blasen, einer Perlenschnur ähnlich, längs der Windung des Schlangenrohres empor und gelangt erst nach verhältnismäßig langer Zeit zum Austritt.

[1]) *H. Fleissner*, U-Rohre mit Flachglasspiralen. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 698 (1913).

[2]) *P. Hartmann*, Neue Chlorkalziumröhrchen. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 23 (1912). — Derselbe, Umänderung an Chlorkalziumröhrchen. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 234 (1913).

[3]) Neues Natron-Kalkröhrchen. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 535 (1913).

[4]) *Cl. Winkler*, Absorptionsapparat für die Elementaranalyse. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **21**, S. 545 (1882).

[5]) Vgl. z. B.: *W. Hempel*, Gasanalytische Methoden. Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn) 1890. 2. Aufl. S. 82.

[6]) Siehe z. B.: *C. R. Fresenius*, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Braunschweig (F. Vieweg & Sohn). 6. Aufl., Bd. **II**, S. 66, 70 ff. (1896) und Bd. **I**, S. 224 (1898). — Ferner: *W. Hempel*, l. c. S. 83.

Der Apparat wurde von *Kyll*[1]) verbessert (Fig. 163): die Vorrichtung erhielt durch Einschaltung eines Erlenmeyerkölbchens ein größeres Fassungsvermögen und eine niedrigere, stabilere Form, wodurch zugleich die Druckhöhe der Flüssigkeit vermindert wurde.

Durch eine sehr energische Waschwirkung zeichnet sich die *Lunge*sche Zehnkugelröhre[2]) (Fig. 164) aus. Sie ist ferner leicht zu entleeren.

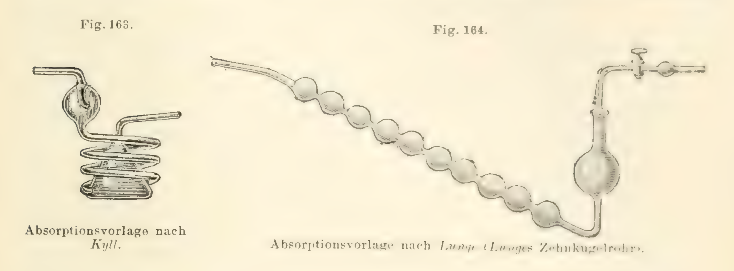


Fig. 163. Absorptionsvorlage nach *Kyll.*

Fig. 164. Absorptionsvorlage nach *Lunge* (*Lunges* Zehnkugelrohr).

so daß ihr Flüssigkeitsinhalt bequem für gewichts- oder maßanalytische Bestimmungen benützt werden kann.

Weniger leicht zerbrechlich und dabei für die meisten Zwecke ausreichend wirksam sind die von *Volhard*[3]) angegebenen Vorlagen (Fig. 165 und 166), die eine Umänderung des älteren *Will-Varrentrapp*schen Apparates[4]) (Fig. 167) darstellen. Den *Volhard*schen Vorlagen gab dann *Fresenius*[5]) eine etwas abgeänderte Form (Fig. 168). Ähnlich ist auch die recht praktische Vorlage nach *Stock*[6]) (Fig. 169).

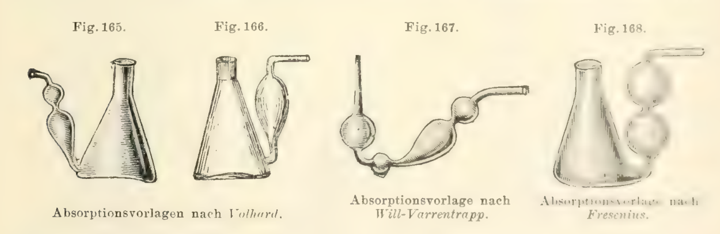


Fig. 165. Fig. 166. Absorptionsvorlagen nach *Volhard.*

Fig. 167. Absorptionsvorlage nach *Will-Varrentrapp.*

Fig. 168. Absorptionsvorlage nach *Fresenius.*

[1]) *Th. Kyll,* Absorptionsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **18**, S. 1006 (1894).

[2]) *G. Lunge,* Einige Verbesserungen der analytischen Methoden für die Schwefelsäure- und Sodafabrikation. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **3**. S. 567 (1890).

[3]) *J. Volhard,* Apparat zur Absorption des Ammoniaks. *Liebigs* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **176**, S. 282 (1875).

[4]) Vgl.: *C. R. Fresenius,* Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Braunschweig (F. Vieweg & Sohn) 1896. 6. Aufl., Bd. **II**, S. 66.

[5]) *H. Fresenius,* Notiz. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **14**, S. 332 (1875).

[6]) Siehe z. B.: *A. Stock* und *A. Stähler,* Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Berlin (Jul. Springer) 1909, S. 53, Fig. 23.

Eine sehr wirksame Absorptionsvorlage, die eine Kombination der *Volhard*schen Vorlage mit der *Winkler*schen Absorptionsspirale darstellt, schlug *H. Wöhlbling*[1]) vor (Fig. 170). Eine eingeschmolzene Düse am Anfangspunkt der Spirale sorgt für kleine Gasblasen und die Spirale für lange Berührung des Gases mit der Absorptionsflüssigkeit, von der nur eine geringe Menge notwendig ist. Die Vorlage ist genügend stabil und ihre quantitative Entleerung ist schnell und einfach zu bewerkstelligen.

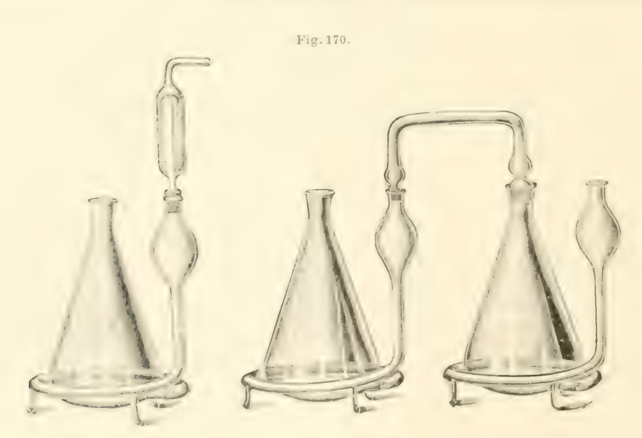
Fig. 169.



Absorptionsvorlage nach *Stock*.

Eine Modifikation der *Winkler*schen Absorptionsschlange gab ferner *Berl*[2]) an (Fig. 171). Das durch die Düse *J* eintretende Gas übt eine Injektorwirkung auf die Waschflüssigkeit aus und reißt sie durch die Spiralwindungen mit empor, so daß sich die Absorptionsflüssigkeit in einem ständigen Kreislauf befindet. Am Fuße des Apparates ist ein Dreiweghahn angebracht, der dazu dient, im Anfang den Gasstrom allein durch die Düse zu leiten, und der ferner erlaubt, die Waschflüssigkeit bequem zu entleeren.

Fig. 170.



Absorptionsvorlage nach *Wöhlbling*. Gekuppelte Absorptionsvorlagen nach *Wöhlbling*.

[1]) *H. Wöhlbling*, Eine neue Absorptionsvorlage. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 499 (1909).

[2]) *L. Berl*, Über Laboratoriumsapparate. C. Modifizierte *Winkler*sche Absorptionsschlange. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 429 (1910).

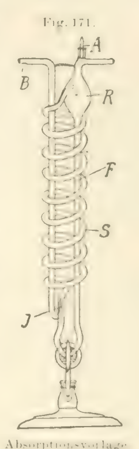
Auf einige neuere Absorptionsapparate für Ammoniak[1]) und für Kohlendioxyd[2]) sei hier nur hingewiesen.

γ) *Absorptionsmittel für Gase und Dämpfe.*
(Vgl. S. 201.)

αα) *Absorptionsmittel für Wasserdampf.*

Nach *Baxter* und *Warren*[3]) liefert das allgemein zum Trocknen von Gasen verwendete Phosphorpentoxyd in Berührung mit Chlor- und Bromwasserstoffgas flüchtige, phosphorhaltige Produkte. Als die geeignetsten Trockenmittel für Bromwasserstoffgas erschienen geschmolzene Metallbromide. Die in 1 *l* Luft bei 25° zurückbleibende Feuchtigkeit betrug bei Verwendung von Kalziumbromid 0·0002 *g*, Zinkbromid 0·0011 *g*, Zinkchlorid 0·0008 *g*, Kalziumchlorid 0·0021 *g*, Schwefelsäure 0·000003 *g*.

Fig. 171.



Absorptionsvorlage nach [illegible]

Dagegen eignet sich nach *Lambris*[4]) zur Wasserbestimmung in den bei der Destillation von Brennstoffen auftretenden flüchtigen Produkten Phosphorpentoxyd am besten. Es ist dies das einzige Absorptionsmittel, das von den Kohlenwasserstoffen und anderen Destillationsprodukten nicht verändert wird und sich zur Verjagung der festgehaltenen Stoffe bis über 200° erhitzen läßt, ohne daß schon Wasser abgegeben wird. Außer Wasser werden auch Ammoniak, Pyridin und Phenol vom Phosphorpentoxyd gebunden. —

Auch wasserfreies Kupfer-, Zink- oder Magnesiumsulfat kann zum Trocknen von Gasen dienen.[5])

---

[1]) Siehe z. B.: *H. Lickfett*, Absorptionsvorlage speziell bei Stickstoffbestimmungen für Ammoniakdestillationen. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **26**. S. 688 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 2. — *A. Rzehulka*, Die technische Untersuchung der Steinkohlen im Kokereibetriebe mit Nebenproduktengewinnung. Chem.-Zeitg. Bd. **37**. S. 1569 (1913).

[2]) Siehe: *E. W. Gaither*, Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **4**, p. 611 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 689 (1912). — *W. R. Forbes*, Ein einfacher Kohlensäureabsorptionsapparat. Chem. News. Vol. **106**, p. 225 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 89 (1913). — *W. A. Koenig*, Ein neues Absorptionsgefäß für Kohlensäure. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **4**, p. 844 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 133 (1913). — Siehe ferner die Zusammenstellung von *A. Gutbier*. Chem.-Zeitg. Bd. **37**. S. 308 (1914) und: *A. Seidell*, Eine einfache Form eines Absorptionsgefäßes. Journ. Americ. Chem. Soc. Vol. **35**. p. 1888 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 441.

[3]) *G. P. Baxter* und *R. D. Warren*, Der Wirkungswert von Kalziumbromid, Zinkbromid und Zinkchlorid als Trocknungsmittel. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **33**. p. 340 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 185 (1911).

[4]) *G. Lambris*, Wasserbestimmung in den bei der Destillation von Brennstoffen auftretenden flüchtigen Produkten. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 81. S. 24 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 598 (1913).

[5]) *F. W. Harbord*, Verfahren zum Trocknen von Gebläseluft für Hochöfen mittelst wasseranziehender Salze. D. R.-P. 203.087; Chem. Zentralbl. 1908, Bd. **II**, S. 1755.

Ein vorzügliches Trocknungsmittel für Gase ist nach *Johnson*[1] ferner Aluminiumoxyd (vgl. unten S. 417). Vergleichende Versuche, einen bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigten Luftstrom sowohl durch Phosphorpentoxyd als auch durch Aluminiumoxyd zu trocknen, ergaben daß in der Zeit, in welcher das Phosphorpentoxyd keine wägbare Menge Wasser absorbiert hatte, das Aluminiumoxyd um 18% seines Gewichtes schwerer geworden war. Gebrauchtes Aluminiumoxyd kann durch Erhitzen leicht regeneriert werden: Man kann das Absorptionsrohr unbegrenzte Zeit benützen, wenn man es von Zeit zu Zeit unter Durchleiten von trockener Luft mit rußender Flamme erhitzt.

Zum Trocknen von Luft ist nach *Wulf*[2] in manchen Fällen Kalziumkarbid gut geeignet (vgl. auch unter „Entwässern organischer Flüssigkeiten", S. 417). Während frisches Natrium nur zuerst gut trocknet und bald unwirksamer wird, weil sich das Metall mit einer feuchten Schicht Natriumhydroxyd überzieht, behält Kalziumkarbid seine Wirksamkeit unverändert bei, weil die verbrauchte Substanz in Form eines trockenen Pulvers abfällt. Natürlich ist das Karbid nur dann als Trockenmittel zu gebrauchen, wenn das entstehende Azetylen nicht stört.

Handelt es sich um die Gewinnung völlig reiner Gase und wendet man gekörntes Chlorkalzium zum Trocknen der Gase an, so ist zu beachten, daß dieses Material äußerst hartnäckig Luftspuren zurückhält. Diese lassen sich durch einfaches Durchspülen des Trockenrohrs mit dem betreffenden Gase, das man rein zu erhalten wünscht, kaum entfernen. Es empfiehlt sich in solchen Fällen, das mit dem Trockenmittel beschickte Rohr mehrfach gut zu evakuieren und jedesmal wieder mit dem Gase frisch zu füllen, ehe man weiter arbeitet.[3])

Verwendet man konzentrierte Schwefelsäure zum Trocknen eines luftverdünnten Raumes, so ist zu beachten, daß Schwefelsäure im Vakuum selbst bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig ist.[4])

33) Absorptionsmittel für Wasserstoff.

Zur Absorption von Wasserstoff aus Gasgemischen kann nach *Hempel*[5]) metallisches Palladium (Palladiumschwamm, Palladiumasbest[6]) dienen. Dem festen Metall weit vorzuziehen ist aber nach *Paal* und *Hart-*

[1]) *G. Johnson*, Aluminiumoxyd als trocknendes Agens. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 34 p. 911 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. 36. Rep. S. 589 (1912).

[2]) *Th. Wulf*, Kalziumkarbid als Trockenmittel bei elektrostatischen Arbeiten. Physik. Zeitschr. Bd. 10. S. 926 (1909); Chem. Zentralbl. 1910. Bd. I. S. 137.

[3]) Vgl. *A. Thiel* und *E. Caspar*, Über die Temperatur von Kältebädern mit festem Kohlendioxyd. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 86, S. 268 (1914).

[4]) *H. C. Gore*, Notiz über die Flüchtigkeit der Schwefelsäure beim Vakuumtrocknen. Journ. of Biol. Chem. Vol. 15, p. 259 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. II, S. 1367.

[5]) *W. Hempel*, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. 1900, Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn), S. 162 ff.

[6]) Methode nach *A. Winkler*; Literaturzusammenstellung bei *A. Gutbier*, Analyt. Chemie der Metalloide. Chem.-Zeitg. Bd. 34, S. 985 (1910).

mann[1]) eine kolloidale Lösung von Palladium, hergestellt mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid nach dem Verfahren von *Paal* und *Amberger*[2]), und zwar bei Gegenwart von gelöstem Natriumpikrat, das von Wasserstoffgas bei Gegenwart von Palladiumsol rasch und quantitativ in das Salz des 2, 4, 6-Triaminophenols übergeführt wird[3]):

$$(NO_2)_3 . C_6H_2 . OH + 9\,H_2 = (NH_2)_3 . C_6H_2 . OH + 6\,H_2O$$

Hiernach verbraucht 1 *g* Pikrinsäure 834 *cm*³ Wasserstoff zur vollständigen Reduktion.

Da das Palladium hierbei nur die Rolle eines Wasserstoffüberträgers spielt, genügt eine verhältnismäßig geringe Menge von ihm, große Mengen Wasserstoff zu absorbieren, sofern nur genügend Pikrat zugegen ist. Hiermit liegt das erste flüssige Absorptionsmittel für Wasserstoff vor.[4]) Bei der Anwendung des Mittels zur Entfernung von Wasserstoff aus Gasgemischen ist zu beachten, daß etwa im Gasgemenge vorhandener Sauerstoff bei Gegenwart von Palladium und Wasserstoff in Wasser übergeht und etwa anwesende ungesättigte Kohlenwasserstoffe hydrogenisiert werden. Kohlenoxyd bewirkt eine Verzögerung der Wasserstoffabsorption, ohne diese sonst zu stören. Wie diese Gase, so sind auch Schwefelwasserstoff, sowie Phosphor- und Arsenwasserstoff als Kontaktgifte vor der Wasserstoffabsorption am besten zu entfernen. Das *Paal-Hartmann*sche Verfahren hat besonders auch in der Gasanalyse eine hervorragende Bedeutung erlangt.[5])

Von festen Absorptionsmitteln kommen außer dem bereits erwähnten metallischen Palladium vor allem Silberoxyd und Kupferoxyd in Betracht. Silberoxyd absorbiert Wasserstoff bereits in der Kälte. Bei 100° verläuft die Reaktion rasch und quantitativ und kann dazu dienen, Wasserstoff aus anderen Gasen, z. B. aus einem gesättigten Kohlenwasserstoff und sogar aus freiem Sauerstoff abzuscheiden.[6])

---

[1]) *C. Paal* und *W. Hartmann*, Die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs durch katalytische Absorption. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 243 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 105 (1910).

[2]) *C. Paal* und *C. Amberger*, Über kolloidale Metalle der Platingruppe. I. u. II. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. **37**, S. 132 (1904) und Bd. **38**, S. 1401 (1905).

[3]) Vgl. auch: *C. Paal* und *W. Hartmann*, Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. VIII. Die stufenweise Reduktion der Phenylpropiolsäure. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **42**, S. 3930 (1909).

[4]) Das gebrauchsfertige kolloidale Palladium wird nach der Methode von *Paal* und *Amberger* von der Chem. Fabr. Kalle & Co., Biebrich a. Rh., hergestellt, ebenso die mit Pikrat versetzte Mischung, die man nur in Wasser zu lösen und auf 100 *cm*³ zu bringen hat, um sie gebrauchsfertig in Händen zu haben; vgl.: *O. Brunck*, Die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1313 u. 1331 (1910).

[5]) *O. Brunck*, l. c. — Siehe auch: *A. Gutbier*, Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie der Metalloide im II. Halbjahr 1910; Chem.-Zeitg. Bd **35**, S. 229 (1911).

[6]) *A. Colson*, Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs und über die chemischen Spannungen. Chem.-Zeitg. Bd. **24**, S. 147 (1900). — Vgl. auch: *V. Nesmjelow*, Beitrag zur Frage einer gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan durch Anwendung fraktionierter Verbrennung. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **48**, S. 232 (1909).

Bezüglich erhitzten Kupferoxyds[1]) sowie metallischen Natriums[2]) als Absorbenten für Wasserstoff sei auf die Literatur verwiesen.

γγ) *Absorptionsmittel für Sauerstoff.*

An Stelle von alkalischer Pyrogallollösung, die bekanntlich unter Umständen geringe Mengen Kohlenoxyd abgibt[3]), kann nach *von der Pfordten*[4]) eine Chromchlorürlösung zur Absorption von Sauerstoff dienen. Diese Lösung ist das einzige Absorptionsmittel, das gestattet, den Sauerstoff aus Schwefelwasserstoffgas heraus zu absorbieren.[5]) Jedoch ist zu beachten, daß sich Chromchlorür bei Gegenwart von Salzsäure allmählich unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.[6])

Auch eine alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) ist zur Sauerstoffbindung ausgezeichnet geeignet[7]), wie namentlich die Untersuchungen von *Franzen*[8]) ergeben haben.

Nach *Dennstedt* und *Hassler*[9]) ist eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, in die hinein man metallisches Kupfer in Form von Drahtnetzrollen stellt, ein sehr wirksames Absorptionsmittel für Sauerstoff. Die

---

[1]) *Ed. Jäger*, Über eine volumetrische Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen durch frakt. Verbrennung mit Kupferoxyd. Journ. f. Gasbel. Bd. **41**, S. 764 (1898); Chem. Zentralbl. 1899, Bd. I, S. 59. — Derselbe, Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen. Chem. Zentralbl. 1899, Bd. I, S. 636. — Siehe ferner *A. Gautier*, Grenzen der Verbrennbarkeit des Wasserstoffs und der kohlenstoffhaltigen Gase durch rotglühendes Kupferoxyd, wenn sie mit einem großen Volumen Luft verdünnt sind. Comptes rendus de l'Acad des sciences de Paris. T. **130**, p. 1353 (1900); Chem. Zentralbl. 1900, Bd. II, S. 15. — *G. v. Knorre*, Über die Analyse des Leuchtgases und ähnlich zusammengesetzter Gasgemische, insbesondere über die Stickstoffbestimmung im Leuchtgase. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 717 (1909). — *V. Nesmjelow*, l. c.

[2]) *H. Moissan*, Darstellung und Eigenschaften des Natriumhydrürs. Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris. T. **134**, p. 71 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, Bd. I, S. 397. — Vgl. auch: *M. W. Travers*, Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig (F. Vieweg & Sohn) 1905, S. 41.

[3]) Siehe darüber z. B.: *Cl. Winkler*, Lehrbuch der techn. Gasanalyse. Freiberg (Engelhardtsche Buchhandlg.), 2. Aufl., 1892, S. 74.

[4]) *O. von der Pfordten*, Neues Absorptionsmittel für Sauerstoff. Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **228**, S. 112 (1885). — Vgl. auch: Derselbe, Untersuchungen über das Titan, ebenda Bd. **234**, S. 257 (1886).

[5]) Vgl. *W. Hempel*, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl., 1900, Braunschweig (F. Vieweg & Sohn), S. 138.

[6]) *P. Jannasch* und *Vikt. Meyer*, Über die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes organ. Verbindungen durch eine und dieselbe Verbrennung. Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **233**, S. 379 (1886).

[7]) Vgl. z. B.: *Jul. Meyer*, Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. **34**, S. 51 (1903).

[8]) *H. Franzen*, Über die Verwendung des Natriumhydrosulfits in der Gasanalyse. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **39**, S. 2069 (1906). — Siehe auch: Derselbe, Zur Analyse hochprozentiger Gase. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. **57**, S. 397 (1908).

[9]) *M. Dennstedt* und *F. Hassler*, Die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs mit Kohlenstoff, Wasserstoff usw. in organischen Verbindungen nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 2780 (1908).

Absorption ist genügend schnell, und das dabei gebildete Kupferchlorid setzt sich mit dem metallischen Kupfer sehr rasch wieder zu Chlorür um. Die Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure vergrößert anscheinend die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption. Die Flüssigkeit bleibt brauchbar, solange noch Kupfer vorhanden ist, wenn man nur ab und zu einen Teil der Flüssigkeit durch Salzsäure ersetzt. Ammoniakalische Kupferchlorürlösung gibt leicht etwas Stickstoff ab.[1] Zu beachten ist bei diesen kupferhaltigen Absorptionsflüssigkeiten, daß sie auch Kohlenoxyd (siehe unten, S. 410) zu binden vermögen.

Ein sehr bequemes Absorbens für Sauerstoff ist gelber Phosphor in Form von Stengelchen, unter Anwendung von destilliertem Wasser als Sperrflüssigkeit.[2] Jedoch wird die Reaktionsfähigkeit des Phosphors durch die Gegenwart von geringsten Mengen Äthylen und anderen Kohlenwasserstoffen, von ätherischen Ölen, Alkohol und anderen organischen Stoffen, sowie von Spuren Ammoniak verhindert.[3])

Ein Nachteil des Absorptionsmittels besteht ferner darin, daß sich Phosphor in reinem Sauerstoff unter gewöhnlichen Umständen nicht ohne weiteres oxydiert.

Nach *Centnerszwer*[4]) wendet man daher besser eine 1—$1^1/_2$%ige Lösung von Phosphor in gereinigtem Ricinusöl an. Dieses Öl besitzt außer seinem ausgesprochenen Lösungsvermögen gegenüber Phosphor auch noch den Vorteil, daß es dessen Oxydationsprodukte auflöst, so daß die Lösungen auch bei längerem Gebrauch klar bleiben. Man kann mit der Phosphorlösung Sauerstoff auch im Gemenge mit kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischen quantitativ binden. In diesem Falle erwärmt man das Öl am besten etwas.

Zu erwähnen ist endlich als Absorptionsmittel für Sauerstoff glühendes Kupfer, das man am besten — wie in der Elementaranalyse üblich — in Form von Drahtnetz anwendet.[5])

Bezüglich der quantitativen Bindung von Sauerstoff in Gasgemischen mittelst einer alkalischen Ferrosulfat-Brenzkatechinlösung sei auf die Originalarbeit verwiesen.[6]) Über die rasche Absorption von in Wasser gelöstem Sauerstoff durch Natriumsulfit in Gegenwart geringster Spuren eines Kupfersalzes siehe unten (S. 479).

---

[1]) *M. Dennstedt* und *F. Hassler*, Die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs mit Kohlenstoff, Wasserstoff usw. in organischen Verbindungen nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 2780 (1908).

[2]) Siehe z. B.: Gasanalysator nach *Gebhardt*. Chem.-Zeitg. Bd. **31**, S. 283 (1907).

[3]) *Graham*, Quarterly-Journ. of Science. Vol. **11**, p. 83 (1829). — Vgl. im übrigen die gasanalytischen Lehrbücher.

[4]) *M. Centnerszwer*, Über den Gebrauch der Phosphorlösungen in der Gasanalyse. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 494 (1910).

[5]) Siehe z. B.: *E. Tiede* und *E. Domcke*, Zur Frage des aktiven Stickstoffs III. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **47**, S. 420 (1914).

[6]) *K. Binder* und *R. F. Weinland*, Über eine neue scharfe Reaktion auf elementaren Sauerstoff. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **46**, S. 255 (1913).

ββ) Absorptionsmittel für Stickstoff.

Zur Bindung von Stickstoff kann erhitztes Kalziumkarbid dienen.[1] Ein Karbid mit 10% Chlorkalziumzusatz ist schon bei 800° ein rasch wirkendes Absorptionsmittel für Stickstoff. Es kann, da es auch den Luftsauerstoff bindet, zur Darstellung von Argon aus der Luft dienen.[2]

γγ) Absorptionsmittel für Kohlenoxyd.

Das gewöhnliche Absorptionsmittel für Kohlenoxyd besteht, wie bereits erwähnt, in einer salzsauren oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung.[3] Jedoch bindet erhitztes Kalziumkarbid ebenfalls dieses Gas.[4]

Wegen seiner verhältnismäßig niedrigen kritischen Temperatur (—139°) läßt sich Kohlenoxyd durch Kondensation nur von Wasserstoff (krit. Temp.: —252°) gut trennen (vgl. oben, S. 388—390).

δδ) Absorptionsmittel zur Reinigung von Edelgasen.

Zur Reindarstellung von Argon aus der Luft erwies sich Kalziumkarbid mit einem Zusatz von 10% Chlorkalzium bei zirka 800° als gut geeignet (vgl. oben).

Nach *Gehlhoff*[5]) absorbieren auch die Alkalimetalle bei der Glimmentladung die meisten gasförmigen Beimengungen der Edelgase, z. B. Luft, Leuchtgas, Kohlenoxyd. Kalium absorbiert bei der Glimmentladung bereits bei einer Temperatur von 200°, Natrium erst bei 300°. Auch Stickstoff und Wasserstoff kann auf diesem Wege gereinigt werden.

In ähnlicher Weise kann man nach *Stark*[6]) auch reines Argon gewinnen. Fügt man zu dem Gemisch von Argon, Sauerstoff und Stickstoff Quecksilberdampf und läßt das Gasgemenge von einem Glimmstrom durchfließen, so aktiviert dieser sowohl den Sauerstoff wie den Stickstoff. Es setzt sich auf der Glaswand Quecksilberoxyd und Quecksilbernitrid ab und Argon bleibt rein im Rohr zurück.

[1]) Siehe z. B.: *G. Bredig*, Über Kalkstickstoff. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **13**, S. 69 (1907); Chem. Zentralbl. 1907. Bd. II, S. 1095.

[2]) *Franz Fischer*, Über die Darstellung von Argon aus Luft mit Kalziumkarbid. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **40**, S. 1110 (1907) und Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **13**, S. 107 (1907). — *F. Fischer* und *O. Ringe*, Die Darstellung von Argon aus Luft mit Kalziumkarbid. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 2017 (1908). — *F. Fischer* und *O. Hähnel*, Über die Reindarstellung von Argon und Stickstoff. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 1435 (1910).

[3]) Siehe im übrigen z. B.: *E. Czakó*, Bemerkungen über die Leuchtgasanalyse mit der Bunte-Bürette, besonders über die Bestimmung des Kohlenoxydes. Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. Bd. **57**, S. 169 (1914). — Zu beachten ist, daß die Lösungen des Kupferchlorürs auch Acetylen und Äthylen absorbieren; vgl. *W. Hempel*, l. c. S. 186.

[4]) Vgl. z. B.: *C. Graebe*, Über die Darstellung von Ballongas. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 143 (1911). — *Nass*, Über Ballonfüllgase. Ebenda. Bd. **35**, S. 166 (1911).

[5]) *Gehlhoff*, Eine einfache Methode zur Reindarstellung von Edelgasen, Stickstoff und Wasserstoff. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 340 (1911).

[6]) *J. Stark*, Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Argon. Physikal. Zeitschr. Bd. **14**, S. 497 (1913).

Über die Isolierung von Neon aus Gasgemischen mit Hilfe elektrischer Entladungen zwischen Kohle- oder Metallelektroden nach *Claude* siehe oben (S. 392).

Nach *Ebler*[1]) absorbiert kolloidales, trockenes Kieselsäurehydrat (von der ungefähren Zusammensetzung $4\,SiO_2\,.\,3\,H_2O$) in reichlichem Maße Radiumemanation.

2. Entwässern organischer Flüssigkeiten.

(Vgl. Bd. I, S. 202—206.)

a) Allgemeines.

(Vgl. S. 202—203.)

Beim Entwässern organischer Flüssigkeiten muß man zwischen suspendiertem und gelöstem Wasser unterscheiden. Das erstere gibt sich meist an einer opaleszierenden oder milchigen Trübung der organischen Flüssigkeit zu erkennen. Um diese suspendierten Wassertröpfchen zu entfernen, genügen häufig mechanische oder physikalische Reinigungsmethoden.

In Rohölen, Gasteeren usw. liegen häufig Emulsionen von Petroleum oder dgl. mit Wasser, Salz und Schmutz vor. Infolge der starken Oberflächenspannung der suspendierten Teilchen der schweren Öle läßt sich das Wasser aus diesen Emulsionen durch bloßes Erwärmen nur sehr schwer abscheiden. Nach *Dittersdorf*[2]) gelingt es nun, diese Oberflächenspannung durch mechanische Einwirkung scharfgekörnter Materialien, z. B. scharfen Sand, feinen Glassplittern, Eisenspänen oder dgl., aufzuheben, so daß die suspendierten Ölkügelchen zusammenfließen und Öl und Wasser sich voneinander trennen. Man mischt entweder die erwärmte Emulsion mit den scharfkörnigen Materialien mittelst Luftgebläse oder mechanischem Rührwerk oder bewirkt die Mischung in erwärmten Filtern, die mit den Materialien gefüllt werden.

Nach den Untersuchungen von *Meunier* und *Maury*[3]) über Emulsionen von Fetten und Ölen mit Wasser und wässerigen Lösungen nimmt die Stabilität der Emulsionen bei gleicher Temperatur zu, wenn die Oberflächenspannung zwischen dem Öl und den Emulsionsteilchen abnimmt. Zusätze von Mineralsalzen, Alkalien, Säuren setzen die Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser herab und begünstigen daher die Bildung

---

[1]) *E. Ebler*, Herstellung von Radium-Emanations-Präparaten. D. R.-P. 270 705. Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 158 (1914).

[2]) *L. Dittersdorf*, Verfahren zur Abscheidung von Wasser aus Rohöl, Rohöldestillaten, Teeren, Gasteeren oder dgl. D. R.-P. 257.194; Kolloid-Zeitschr. Bd. **13**, S. 227 (1913).

[3]) *L. Meunier* und *Maury*, Die Emulsion der Fette. Ledermarkt; Collegium. **1910**, S. 277; Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **II**, S. 1416. — Vgl. auch: *L. Meunier*, Derzeitiger Stand unserer Kenntnisse über die Emulsionen. Ledermarkt; Collegium **1910**, S. 222; Chem. Zentralblatt. 1910, Bd. **II**, S. 358.

von Emulsionen. Nach *Breda*[1]) ist es auch durch Anlegung einer elektrischen Potentialdifferenz möglich, Ölemulsionen zu zerstören und das Öl zu größeren schleimigen Flocken zusammentreten zu lassen.

Zu den Emulsionen lassen sich auch die Nebel in feuchten organischen Flüssigkeiten rechnen. Aus Benzol setzt sich der Feuchtigkeitsnebel sehr bald ab, beim Petroleum dauert der Vorgang merklich länger, und beim Paraffinöl sowie beim Transformatorenöl setzt sich der Nebel auch im Verlaufe von Monaten nicht vollständig ab.[2]) Durch Zentrifugieren dürfte sich hier häufig Abhilfe schaffen lassen.

Nach *Ssussanoff*[3]) kann man das in Erdölen suspendierte Wasser durch Zusatz von Benzin zur Abscheidung bringen. Man läßt bei Zimmertemperatur oder unter Erwärmung auf 70° ruhig absetzen. Zentrifugieren beschleunigt den Vorgang. Manche Sorten Naphtha leisten aber allen Versuchen, sie auf diese Weise zu entwässern, hartnäckigen Widerstand.

Geringe Mengen wasserhaltiges Chloroform können durch Einführen von Filtrierpapierstreifen, die mit Wasser schwach angefeuchtet sind, leicht und schnell getrocknet werden. Die Papierfaser saugt das vorhandene Wasser bis auf einen Rest von etwa 0·5% auf. Auch in Chloroform gelöstes Jod kann nach diesem „Eintauchverfahren" entfernt werden. Man feuchtet Filtrierpapier mit einer Lösung von 2 *g* Jodkalium in 10 cm^3 Wasser schwach an und taucht es wiederholt in die Chloroformlösung, bis diese völlig entfärbt ist.[4])

Über das Trocknen von Benzol liegen sich widersprechende Angaben vor. Nach *Groschuff*[5]) kann man Benzol leicht mit Hilfe von Natrium (siehe unten S. 418) völlig trocknen, nach *Goldschmidt*[6]) bereitet es dagegen große Schwierigkeiten, ein völlig wasserfreies Präparat zu erhalten: es gelang dies nur mittelst Durchleitens eines völlig trockenen Luftstromes durch das Benzol, bis sein Gefrierpunkt einen Maximalwert erreicht hatte. Die Verluste waren bei diesem Verfahren natürlich beträchtlich. Durch Destillation ließ sich der geringe Wassergehalt, der sich fast immer vorfindet, nicht entfernen, auch nicht mit konzentrierter Schwefelsäure. Durch Zusatz von Phosphorpentoxyd wird zwar alles Wasser gebunden,

---

[1]) *H. Breda*, Dampfwasserentölung durch Elektrolyse. Elektrochem. Zeitschr. Bd. 18, S. 157 (1911); Chem. Zentralbl. 1911. Bd. II. S. 1969.

[2]) *E. Groschuff*, Über die Löslichkeit von Wasser in Benzol, Petroleum, Paraffinöl. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 354 (1911).

[3]) *J. Ssussanoff*, Abscheidung des in Erdölen suspendierten Wassers. Nephtanoje Djelo. 1910. Nr. 22; Chem.-Zeitg. Bd. 35. Rep. S. 85 (1911).

[4]) *C. L. Jackson* und *A. H. Fiske*, Verfahren zum Reinigen und Trocknen organischer Flüssigkeiten. Amer. Chem. Journ. Vol. 44, p. 438 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. 35. Rep. S. 20 (1911).

[5]) *E. Groschuff*, Über die Löslichkeit von Wasser in Benzol, Petroleum, Paraffinöl. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 348 (1911).

[6]) *H. Goldschmidt*, Über den Nitrierungsprozeß. Chem.-Zeitg. Bd. 37, S. 642 (1913).

aber beim Abdestillieren nimmt das entwässerte Benzol wieder Wasser aus der Luft auf.

Häufig gelingt es, organische Flüssigkeiten dadurch von ihrem Wassergehalt zu befreien, daß man sie mit indifferenten, wasserunlöslichen Lösungsmitteln, die spezifisch leichter als Wasser sind und höher sieden als dieses, wie Xylol, Petroleum, Amylazetat, versetzt und dann die Mischung der Destillation unterwirft.[1] Man kann sogar auf diese Weise den Wassergehalt sowohl fester wie flüssiger Stoffe quantitativ bestimmen, indem man das übergegangene Gemisch von Wasser und organischer Flüssigkeit in einem graduierten Gefäß auffängt und das Wasservolumen mißt.[2] So kann man z. B. den Wassergehalt von Getreide, Malz, Hopfen, Biertrebern, Gerste, Mehl, Stärke[2], Butter[3], Honig[4], Eiereiweiß, Leinsamenmehl, Sägespänen[5], Käse[6], Gemüse[7], Brennstoffen[8] usw. bestimmen. Besonders gute Dienste leistet das Verfahren bei der Wasserbestimmung in Flüssigkeiten oder leicht schmelzbaren Körpern. Für diese Zwecke hat zuerst *Marcusson*[9] eine praktische Methode ausgearbeitet. Die Versuchsanordnung, wie sie zur Untersuchung von Ölen, Fetten, Seifen und Harzen anwendbar ist, stellt Fig. 172 dar.

Man erhitzt 20—100 *g* Fett mit 100 *cm*³ Xylol unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen in einem Ölbade und fängt das durch einen kurzen Kühler verdichtete Destillat in einem 100 *cm*³ fassenden, nach unten sich verengenden und in $^1/_{10}$ *cm*³ geteilten Meßzylinder (Fig. 173) auf. Die Fettmenge ist so zu bemessen, daß das Volumen des Wassers höchstens 10 *cm*³ und mindestens einige Zehntel Kubikzentimeter beträgt. Man destilliert das angewandte Xylol fast vollständig ab und spült etwa im Kühlrohr befindliche Wassertröpfchen mit etwas Xylol nach. Den das Destillat enthaltenden Meßzylinder stellt man bis zur klaren Trennung der Xylol- und

---

[1]) Vgl. über diese Methode auch dieses Handbuch, Bd. VI, S. 735.

[2]) *J. F. Hoffmann*, Über die neueren Wasserbestimmungsverfahren mit Hilfe der Destillation. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 21, S. 2095 (1908). Hier findet sich auch eine Literaturzusammenstellung über dieses Gebiet.

[3]) Nach *Sjollema* (1904); vgl.: *C. Aschmann* und *J. P. Arend*, Direkte Bestimmung des Wassers in Butter und anderen Fetten. Chem.-Zeitg. Bd. 30, S. 953 (1906).

[4]) *U. Fabris*, Über die Bestimmung des Wassers in Honig. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußmittel. Bd. 22, S. 353 (1911).

[5]) *S. S. Stadtler*, Die Bestimmung von Feuchtigkeit durch Destillation. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. 2, p. 66 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. II, S. 38.

[6]) *S. S. Stadtler*, l. c. — *C. Mai* und *E. Rheinberger*, Die Wasserbestimmung im Käse. Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genußmittel. Bd. 24, S. 125 (1912).

[7]) *St. v. Haydin*, Über die Bestimmung des Wassergehaltes von Gemüsen mit *F. Hoffmanns* Wasserbestimmungsapparat. Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußmittel Bd. 25, S. 158 (1913).

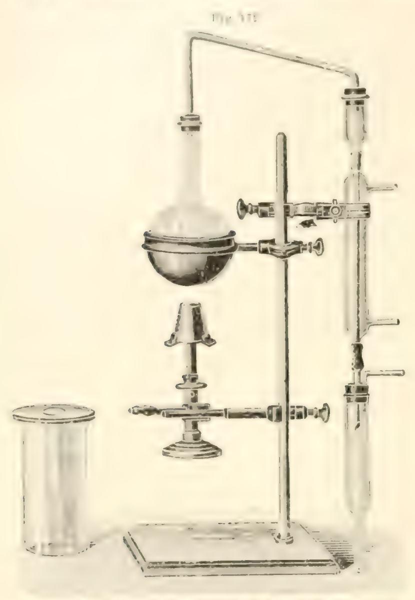
[8]) *P. Schläpfer*, Die Wasserbestimmung in festen und flüssigen Brennstoffen durch Destillation mit Xylol. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 27, Aufsatzteil S. 52 (1914).

[9]) *J. Marcusson*, Bestimmung des Wasser- und Säuregehaltes von Schmierfetten (konsistenten Fetten). Mitteil. aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde Bd. 22, S. 48 (1904). — Derselbe, Die Bestimmung des Wassergehaltes von Ölen, Fetten, Seifen, Harzen usw. Ebenda. Bd. 23, S. 58 (1905).

Wasserschicht in warmes Wasser und stößt die an den Wandungen haftenden Wasserbläschen nach unten. Die Ablesung erfolgt nach Einstellen in Wasser von 15° [1]).

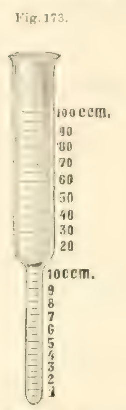
Das Verfahren ist besonders dann am Platze, wenn in einer Probe außer Wasser noch flüchtige oder beim Erhitzen veränderliche Stoffe, z. B. flüchtige Fettsäuren, ätherische Öle, Benzin usw., zugegen sind, ferner bei Gemischen von Ölen mit Seifen, die das Wasser bei dem üblichen

Fig. 172.



Apparat zur Wasserbestimmung in festen Körpern und Flüssigkeiten nach *Marcusson*.

Fig. 173.



Graduierte Röhre für den Apparat zur Wasserbestimmung nach *Marcusson*.

Verfahren (mehrmaliges Abdampfen mit absolutem Alkohol) hartnäckig zurückhalten.

Michel [2]) empfahl für derartige Wasserbestimmungen die Anwendung eines Gemisches von Toluol und Xylol und führte damit Versuchsbeispiele an Honig, Butter und Milch aus. Die Arbeitsweise und die Berechnung samt den anzubringenden Korrekturen beschrieb *Michel* eingehend. Die Resultate wurden gewichtsanalytisch kontrolliert; als Fehlergrenzen ergaben sich etwa $\pm$ 0·2%.

Über die Trocknung von Alkohol nach dieser Methode siehe die Literatur [3]) (vgl. auch dieses Handbuch, Bd. VI, S. 736).

[1]) Vgl. *J. Marcusson*, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette. Halle (W. Knapp) 1911, S. 44.

[2]) *F. Michel*, Zur direkten Wasserbestimmung in Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen durch Destillation. Chem.-Zeitg. Bd. 37. S. 353 (1913).

[3]) Vgl. z. B.: *G. Charanne*, Über eine Anwendung der *Young*schen Methode zur Darstellung des absoluten Alkohols. Bull. Soc. Chim. Belgique. T. 27. p. 205 (1913); Chem. Zentralbl. 1913. Bd. II. S. 1376.

b) Einige Trockenmittel für Flüssigkeiten.

(Vgl. S. 203—206.)

α) *Natriumsulfat.*

Nach *v. Siebenrock*[1]) trocknet das viel empfohlene wasserfreie Natriumsulfat feuchten Äther nur sehr unvollkommen.

Zum Trocknen von Organbrei, wässerigen tierischen oder pflanzlichen Flüssigkeiten verfährt man nach *Njegovan*[2]) zweckmäßig folgendermaßen.

Man erwärmt das Material in einer Reibschale auf etwa 40°, setzt bei dieser Temperatur nach und nach unter beständigem Umrühren wasserfreies Natriumsulfat (für je 1 *g* Wasser etwa 0·79 *g* Na_2SO_4) hinzu, stellt dann die Schale in kaltes Wasser und rührt weiter. Unterhalb 33°, dem Umwandlungspunkt von Natriumsulfat in Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10 H_2O$), wird die Masse fest. Das entstandene Pulver trocknet man in dünnen Schichten im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure (für je 100 *g* H_2O etwa 300 cm^3 H_2SO_4) und extrahiert dann das Material, das nur noch aus der Trockensubstanz des Versuchskörpers und wasserfreiem Natriumsulfat besteht, mit den gewöhnlichen wasserfreien Lösungsmitteln.

β) *Kupfersulfat.*

Das wasserfreie Salz ist wegen seiner Bläuung bei der Wasseraufnahme ein guter, wenn auch nicht sehr scharfer Indikator für geringe Mengen von Feuchtigkeit in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Alkohol (siehe oben S. 363), Benzol usw. Dagegen färbt es sich in feuchtem Paraffinöl nicht merklich, in Petroleum erst nach einigen Tagen kaum erkennbar.[3])

Auch zum Entwässern von Ameisensäure und Essigsäure kann wasserfreies Kupfersulfat dienen. Man trägt z. B. 100 *kg* des Salzes unter Rühren allmählich in etwa 300 *kg* 80%iger Ameisensäure ein, läßt die Mischung erkalten und absetzen und behandelt die Säure, die bereits eine Konzentrationszunahme von 10—12% zeigt, nochmals mit der erforderlichen Menge Kupfersulfat in gleicher Weise. Die Destillation der vom Kupfersulfat getrennten Säure liefert ein fast wasserfreies Produkt. Das zurückbleibende Salz wird kalziniert und wieder verwendet.[4])

---

[1]) *E. v. Siebenrock,* Über das Trocknen von feuchtem Äther. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 1213 (1909).

[2]) *V. Njegovan,* Verbessertes Verfahren zum Trocknen von wässerigen, tierischen und pflanzlichen Flüssigkeiten, Organbrei usw. mit wasserfreiem Natriumsulfat. Biochem. Zeitschr. Bd. **43**, S. 203 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 1468.

[3]) *E. Groschuff,* Über die Löslichkeit von Wasser in Benzol, Petroleum, Paraffinöl. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 348 (1911).

[4]) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Konzentrieren von Ameisensäure oder Essigsäure durch Behandlung mit wasserbindenden Salzen. D. R.-P. 230.171. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 79 (1911).

γ) *Kalziumchlorid.*

Wie bereits erwähnt, geht Kalziumchlorid mit vielen Alkoholen Verbindungen ein. Mit Methylalkohol bildet es z. B. die Verbindung $CaCl_2 \cdot 4\,CH_3 \cdot OH$.[1])

Beim Trocknen alkaliempfindlicher Stoffe, z. B. von Wasserstoffpersulfid, mittelst gekörnten Chlorkalziums empfiehlt es sich, zunächst einige Zeit trockenes Salzsäuregas über das Trockenmittel zu leiten, ehe man es verwendet.[2])

Zum Trocknen von Transformatorenöl eignet sich Chlorkalzium besser als metallisches Natrium[3]) (vgl. unten, S. 418).

δ) *Kalziumbromid.*

Zum Trocknen von Brom[4]), sowie bromhaltigen oder Brom leicht abgebenden Substanzen[5]) wendet man zweckmäßig an Stelle des Chlorids das Bromid des Kalziums an.

ε) *Kalziumoxyd.*

Um Alkohol nach der Methode von *Mendelejew*[6]) rasch völlig zu entwässern, kocht man ihn zweckmäßig mit Kalk. So wurde z. B. bei der Darstellung von Cholesteryl-äthyläther absoluter Alkohol erst 24 Stunden mit groben Stücken frisch aus Marmor hergestellten Kalks gekocht und dann nach zweitägigem Stehen und Zusatz von frischen Kalkstücken unter sorgfältigem Abschluß der Luftfeuchtigkeit destilliert.[7])

ζ) *Barymoxyd.*

Als Entwässerungsmittel für Hydrazin empfahlen *Hale* und *Shetterly*[8]) neben Barymhydroxyd und Natriumhydroxyd ganz besonders Barymoxyd.

---

[1]) *R. Kane*, Beiträge zur Geschichte des Holzgeistes und seiner Verbindungen. *Liebigs* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **19**, S. 168 (1836).

[2]) *J. Bloch* und *F. Höhn*, Über Wasserstoffpersulfid. I. Geschichte und rohes Wasserstoffpersulfid. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 1967 (1908).

[3]) *[illegible]*, The Electrician. Vol. **66**, p. 492 (1911).

[4]) Siehe z. B.: *R. Kempf*, Halogengruppe. Handbuch der Methoden der organischen Chemie von *Th. Weyl*, Leipzig (G. Thieme) 1911, Bd. **II**, S. 1085.

[5]) Vgl. z. B. *H. Rupe* und *S. Kessler*, Der Einfluß negativer Gruppen auf die Bildung der Semikarbazone. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **42**, S. 4716 (1909).

[6]) *D. Mendelejew*, Über die Verbindungen des Alkohols mit Wasser. *Poggendorffs* Annal. d. Physik u. Chem. Bd. **138**, S. 246 (1869).

[7]) *O. Diels* und *P. Blumberg*, Über eine Methode zur Darstellung von Cholesterinäthern. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **44**, S. 2849 (1911).

[8]) *C. F. Hale* und *F. F. Shetterly*, Apparat zur Darstellung von wasserfreiem Hydrazin. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **33**, p. 1071 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. [illegible] (1911).

η) Kalziumkarbid.

Grob gepulvertes Kalziumkarbid kann zum Trocknen von Alkohol dienen.[1]) Es entwickelt unter Bildung von Kalziumhydrat mit feuchtem Alkohol eine dem Wassergehalt äquivalente Menge Azetylen. Die geringen Mengen Azetylen, die im Alkohol gelöst bleiben, können durch Schütteln mit wasserfreiem Kupfersulfat und nochmaliges Destillieren entfernt werden.[2]) An der Bildung von Gasblasen auf Zusatz von Kalziumkarbid ist zu erkennen, ob ein Alkohol wasserfrei ist (vgl. oben, S. 363, ferner S. 406).

ϑ) Kalihydrat.

Nach *Lockemann*[3]) läßt sich Pyridin am besten in der Weise völlig vom Wasser befreien, daß man es, wie *Naumann*[4]) und *Walden*[5]) vorgeschlagen haben, nach längerem Stehen über festem Ätzkali unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit destilliert und in einem Exsikkator neben Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

ι) Aluminiumoxyd.

Nach *Johnson*[6]) ist Aluminiumoxyd, wie es durch Erhitzen des Hydroxydes bei niedriger Temperatur erhalten wird, ein gutes Trocknungsmittel (vgl. oben, S. 406). Es geht in Berührung mit Wasser unter Wärmeentwicklung in sein Hydrat über:

$$Al_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,AlO(OH).$$

Kalziumbromid, Zinkbromid und Zinkchlorid, sowie konzentrierte Schwefelsäure stehen in ihrer trocknenden Wirkung dem Aluminiumoxyd weit nach.

[1]) *P. Yvon*, Über die Anwendung des Kalziumkarbids zur Darstellung von absolutem Alkohol. Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **125**, p. 1181 (1897); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. **I**, S. 319. — Siehe auch: *J. Masson*, Die Einwirkung von Kristallwasser auf Kalziumkarbid. Journ. Chem. Soc. London. Vol. **97**, p. 851 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **II**, S. 138. — Derselbe, Die Benutzung von Kalziumkarbid zur Bestimmung von Feuchtigkeit. Chem. News. Vol. **103**, p. 37 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, Bd. **I**, S. 588. — *Irvine*, Die Verwendung von Kalziumkarbid zur Feuchtigkeitsbestimmung. Chem. News. Vol. **103**, p. 37 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 93 (1911). — *A. Korff-Petersen*, Die Verwendung von Kalziumkarbid zur Bestimmung der Mörtelfeuchtigkeit. Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankheiten. Bd. **75**, S. 236 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 71.

[2]) Vgl. aber auch: *E. Ostermayer*, Zur Darstellung von absolutem Alkohol mittelst Kalziumkarbids. Pharm.-Zeitg. Bd. **43**, S. 99 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. **I**, S. 658. — Ferner: *D. Vitali*, Über die Anwendung von Kalziumkarbid zur Darstellung von absolutem Alkohol und zum Nachweis von Wasser in Alkohol, Äther, Chloroform etc. Boll. chim. Farm. Vol. **37**, p. 257 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. **I**, S. 1225.

[3]) *G. Lockemann*, Über eine Darstellungsmethode für α-benzoylierte Phenylhydrazine. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 2224 (1910).

[4]) *A. Naumann*, Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **37**, S. 4609 (1905).

[5]) *P. Walden* und *M. Centnerszwer*, Über die Molekulargrößen einiger Salze in Pyridin. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **55**, S. 321 (1906).

[6]) *G. Johnson*, Aluminiumoxyd als trocknendes Agens. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **34**, p. 911 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 589 (1912).

ε) Schwefelnatrium.

Wasserfreies Schwefelnatrium kann zur Herstellung von absolutem Alkohol dienen, es wirkt auf Alkohol nicht ein, entwässert rasch und vollständig und kann durch einfaches Erhitzen regeneriert werden.[1]

ζ) Kaliumfluorid.

Nach *Frankforter* und *Frary*[2] ist Fluorkalium oft ein besseres Trockenmittel für Flüssigkeiten als Pottasche, da der Dampfdruck seiner gesättigten Lösung geringer ist, als der einer gesättigten Pottaschelösung. Auch wegen seiner größeren Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten ist das wasserfreie Kaliumfluorid der Pottasche als wasserentziehendes Mittel gelegentlich vorzuziehen (vgl. S. 334, 364 u. 386).

η) Natrium und Kalium.

Zum Trocknen von Benzol wirkt nach *Groschuff*[3] unter den gebräuchlichen Trockenmitteln Natrium am besten; sobald die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, bewirken selbst frische Natriumflächen auch bei erhöhter Temperatur in der Regel keine weitere Gasentwicklung mehr (vgl. oben, S. 412).

Dagegen ist Natrium zum Trocknen von Petroleum[3] und ebenso von Transformatorenöl[4] wenig geeignet. An Wasser gesättigtes Petroleum, das etwa 8 Tage ruhig über Natriumstücken gestanden hatte, enthielt noch soviel Wasser, daß bei der Destillation der erste Vorlauf sehr merklich getrübt wurde. Diese Reaktionsträgheit des Natriums (und ebenso des Kaliums), die in erster Linie durch die auf den Schnittflächen der Metalle gebildete Oxydhaut und die im Vergleich zum Benzol größere Viskosität der Flüssigkeiten veranlaßt wird, läßt sich in sehr einfacher Weise beseitigen, indem man bei erhöhter Temperatur arbeitet und oxydfreies, geschmolzenes Alkalimetall verwendet: Beim Schütteln, besser noch beim Destillieren des Öls werden die etwa gebildeten Oxydhäute immer wieder von dem flüssigen Metall losgerissen. Der Destillationsapparat darf mit der Außenluft nur durch ein Chlorkalziumrohr kommunizieren, alle Glasteile müssen vorher durch Erhitzen von ihrer Wasserhaut befreit werden.

ϑ) Kalium-Natrium.

Für die Trocknung von Petroleum und Paraffinöl eignet sich eine bei Zimmertemperatur flüssige Legierung von Kalium und Natrium ebenso gut, wie geschmolzenes Natrium, vielleicht noch besser als dieses[3] (siehe oben). Die Legierung wird aus etwa drei Teilen Kalium und einem Teil

[1] Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Herstellung von absolutem Äthylalkohol. D. R. P. Nr. 276 591; Chem.-Zeitg. Bd. 35, Rep. S. 435 (1911).

[2] *G. B. Frankforter* und *F. C. Frary*, Gleichgewicht in Systemen, die Alkohole, Wasser und Salze enthalten, mit einer neuen Methode der Alkoholanalyse. Journ. of Physical Chem. Vol. 17, p. 402 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. II, S. 421.

[3] *E. Groschuff*, Über die Löslichkeit von Wasser in Benzol, Petroleum, Paraffinöl. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 348 (1911).

[4] *Tobey*, The Electrician. Vol. 66, p. 492 (1911).

Natrium unter Petroleum zusammengeschmolzen, unter Benzol aufbewahrt und für die Destillation mit einer Pipette entnommen.

ζ) *Schwefelsäure.*

Auch durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und Abheben im Scheidetrichter werden manche Flüssigkeiten, z. B. Äther[1], Brom[2] oder dgl., entwässert. Nach *Scheffer*[3] erhält man einen völlig trockenen Äther, wenn man das reine käufliche Produkt zuerst zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure schüttelt, dann über Natriumsulfat und zuletzt über Natrium trocknet und destilliert. Die vom Äther abgelassene Schwefelsäureschicht enthält stets reichlich gelösten Äther. Durch Versetzen mit demselben Volumen Wasser kann er zum großen Teil wieder abgeschieden werden, ist nun aber natürlich nicht als rein zu betrachten.

Nachträge zum siebenten Kapitel.

Prüfen auf Reinheit.

(Vgl. Bd. I, S. 206—215.)

I. Schmelzpunkts- und Gefrierpunktsbestimmung.

(Vgl. Bd. I, S. 206—214.)

1. Allgemeines (vgl. S. 206—208).

Wie bereits erwähnt (vgl. oben, S. 352), trifft die Regel, daß eine Substanz rein ist, wenn sich ihr Schmelzpunkt nach wiederholter Vornahme eines Reinigungsprozesses nicht mehr ändert, durchaus nicht immer zu.

Z. B. bleibt der Schmelzpunkt mancher aus Fetten abgeschiedener Säuregemische konstant, so oft man sie auch umkristallisiert. In diesem Falle lösen sich die Säuren gegenseitig auf und bilden homogene Mischungen, die der Ausscheidung und Reindarstellung der einzelnen Säuren ganz außerordentliche Schwierigkeiten entgegensetzen.[4] Ist das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Komponenten eines Gemisches in einem Lösungsmittel gleich der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches dieser beiden Komponenten, so erhält man beim Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel stets ein Gemisch der beiden Stoffe mit konstantem Schmelzpunkt.[5]

---

[1]) Nach *Ullmann*, Travaux pratiques de Chimie organique; vgl. z. B. *Th. v. Fellenberg*, Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol. Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung u. Hygiene. Bd. **4**, S. 128 (1913). — Siehe ferner dieses Handbuch. Bd. **I**, S. 189.

[2]) Vgl. z. B.: *R. Kempf*, Halogengruppe. l. c. (Fußnote 4, S. 416.)

[3]) *F. E. C. Scheffer*, Das System Äther-Wasser. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **84**. S. 729 (1913).

[4]) Vgl.: *J. Volhard, Justus v. Liebig*. Leipzig (J. A. Barth) 1909, Bd. **II**, S. 168.

[5]) *R. Wegscheider*, Eine Fehlerquelle bei der Charakterisierung chemischer Individuen. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **80**. S. 509 (1912); Beibl. Annal. d. Physik. Bd **37**. S. 345 (1913). — Vgl. auch: *R. Wegscheider* und *N. L. Müller*, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXVII. Über die Nitrohemipinestersäuren. Wiener Monatshefte f. Chemie. Bd. **33**. S. 899 (1912). — Siehe ferner

Manche Substanzen zeigen zwei Schmelzpunkte. Diese Erscheinung beruht entweder auf einer physikalischen oder einer chemischen Veränderung der Substanz bei der Schmelztemperatur. Schmilzt ein Körper zunächst zu einer trüben Schmelze und tritt das Klarwerden erst bei höherer Temperatur ein, so verwandelt sich die Verbindung gewöhnlich in eine höher schmelzende isotrope Form. Die Substanz befindet sich dann zwischen dem Schmelzpunkt und dem Klarpunkt in der kristallinisch-flüssigen Phase.

Auf die Erscheinung des doppelten Schmelzpunkts bei Fettsäureglyzeriden[1]) sei hier nur hingewiesen, ebenso auf eine von *Stoltzenberg*[2]) angegebene Methode zur Schmelzpunktsbestimmung kristallinisch-flüssiger Körper.

Über die Sinterpunktskurve als ein einfaches Mittel zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten hat *Stock*[3]) eingehende Versuche veröffentlicht.

Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Korngröße (vgl. Bd. I, S. 15) ist folgendes nachzutragen. Über den Einfluß des Dispersitätsgrades eines Kristalles auf seine Schmelztemperatur haben u. A. *Ostwald*[4]), *Pawlow*[5]), *Küster*[6]), *Goldstein*[7]), *v. Weimarn*[8]), *Doelter*[9]),

J. J. van Laar, Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist. Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. **63**, S. 216 u. 257 (1908).

[1]) *A. Grün* und *P. Schacht*, Zur Synthese der Fette. I. Mitteil.: Symmetrische Glyzeride. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **40**, S. 1778 (1907). — *A. Grün*, Über die Konsistenz- und Schmelzpunktsanomalien der Fette. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **45**, S. 3691 (1912).

[2]) *H. Stoltzenberg*, Zur Schmelzpunktsbestimmung kristallinisch-flüssiger Körper. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **77**, S. 73 (1911).

[3]) *A. Stock*, Die Sinterpunktskurve, ein einfaches Mittel zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **42**, S. 2059 (1909). — Derselbe, Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. 4. Mitteil.: Über die Existenz des Phosphordisulfides PS_2 (P_3S_6). Ebenda. Bd. **42**, S. 2062 (1909).

[4]) *W. Ostwald*, Bildung und Umwandlung fester Körper. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **22**, S. 289 (1897).

[5]) *P. Pawlow*, Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **65**, S. 1 (1908). — Derselbe, Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **65**, S. 545 (1909). — Derselbe, Über den Einfluß der Oberfläche einer festen Phase auf die latente Wärme und die Temperatur des Schmelzens. Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide. Bd. **7**, S. 37 (1910). — Derselbe, Über die Schmelztemperatur der Körner des Salols. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **74**, S. 562 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 535 (1910]. — Vgl. auch: Derselbe, Über den Dampfdruck der Körner einer festen Substanz. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **68**, S. 316 (1910).

[6]) *F. W. Küster*, Lehrbuch der allg., physik. u. theor. Chemie. Berlin 1909, S. 189.

[7]) *Goldstein*, Ber. d. Russ. chem. Ges. Bd. **24**, S. 64 (1891).

[8]) *P. P. v. Weimarn*, Zur Frage der Untersuchungsmethoden kapillarchemischer Probleme. Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide. Bd. 8, S. 133 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 241 (1911).

[9]) *C. Doelter*, Allgemeines über Gleichgewichte in Silikatschmelzen. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 797 (1911).

Leitmeier[1]) eingehende Untersuchungen veröffentlicht. Die hierdurch festgestellte, auf die verschiedene Oberflächenenergie beruhende Tatsache, daß ein und dieselbe Substanz in äußerst feiner Zerteilung meistens bedeutend niedriger schmilzt, als in etwas gröberem Korn[2]), bedeutet praktisch bei der üblichen Art der Schmelzpunktsbestimmung organischer Stoffe im Kapillarröhrchen wohl kaum eine Fehlerquelle. Denn in diesem Falle, wo das Material kompakt im engen Röhrchen zusammenliegt, wird das frühere Zusammensintern des eventuell vorhandenen feinsten Staubes nicht bemerkbar sein. Dagegen ist der Korngröße zweifellos Rechnung zu tragen, wenn es sich um besondere — z. B. unter dem Mikroskop oder auf einer Quecksilberoberfläche ausgeführte — Schmelzpunktsbestimmungen handelt, wo die einzelnen Substanzteilchen gesondert beobachtet werden. Ferner sind diese Verhältnisse in der Mineralchemie von großer praktischer Wichtigkeit: Bei Silikaten können die Unterschiede des Schmelzpunkts 100, ja sogar 200° betragen, je nachdem man sie in Form grober Kristalle oder feiner Pulver untersucht. Schmelzpunktsbestimmungen dürfen daher bei Mineralien nur mit feinstem Pulver ausgeführt werden, wie man ja auch Löslichkeitsbestimmungen nur mit fein zerteilten Stoffen ausführt.[3])

Auf die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck soll hier nicht näher eingegangen werden, da diese Verhältnisse für die gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmungsmethoden praktisch ohne Wichtigkeit sind.[4])

Auch bezüglich der flüssigen Kristalle sei auf die Literatur verwiesen.[5])

---

[1]) *H. Leitmeier*, Zur Kenntnis der Schmelzpunkte von Silikaten. Der Einfluß der Korngröße auf den Schmelzpunkt. Bestimmung des Schmelzpunktes einiger Silikate durch längeres Erhitzen. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. **81**, S. 209 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1453.

[2]) Der Schmelzpunkt wird definiert als der Schnittpunkt der Dampfdruckkurven der festen und der flüssigen Phase. Da nun der Dampfdruck eines Systems mit größerer Oberfläche im allgemeinen größer sein muß, als eines Systems mit kleinerer Oberfläche, so folgt daraus, daß der Schmelzpunkt eines feinen Pulvers im allgemeinen niedriger sein muß als der gröberer Körner; vgl. *H. Leitmeier*, l. c.

[3]) *C. Doelter*, l. c.

[4]) Vgl. darüber z. B.: *A. Heydweiller*, Über Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den kontinuierlichen Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand. *Wiedemanns* Annal. d. Physik. Bd. **64**, S. 725 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. **I**, S. 1011. — *G. Tammann*, Über die Grenzen des festen Zustandes, II. Ebenda. Bd. **66**, S. 473 (1898); Chem. Zentralbl. 1899, Bd. **I**, S. 5. — *G. A. Hulett*, Schmelzpunkterhöhung durch Druck. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 28, S. 662 (1899). — *G. Tammann*, Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes. Leipzig (J. A. Barth) 1903. — *F. Körber*, Schmelzkurven stabiler und instabiler Kristallformen. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 82, S. 45 (1913).

[5]) Siehe: *O. Lehmann*, Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen. Molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen. Leipzig (W. Engelmann) 1904. — *R. Schenck*, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig (W. Engelmann) 1905. — *O. Lehmann*, Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens. Vortrag. Leipzig (J. A. Barth) 1906.

Gelegentlich läßt sich der Schmelzpunkt einer Substanz nach der thermischen Methode bestimmen, d. h. durch Beobachtung der Wärmeabsorption die im Augenblick des Schmelzens eintritt (latente Schmelzwärme).[1] —

Beim Zuschmelzen der Kapillarröhrchen für die gewöhnliche Art der Schmelzpunktbestimmung ist darauf zu achten, daß keine Feuchtigkeit aus den Flammengasen in das Innere des Röhrchens hineingelangt. Man schmilzt es am zweckmäßigsten, indem man es in der Mitte erhitzt, durch Ausziehen zu, nicht durch direktes Erhitzen des offenen Endes in der Flamme.

Ehe man das mit einer unbekannten Substanz beschickte Kapillarröhrchen im Flüssigkeitsbade erhitzt, ist es ratsam, sich darüber zu vergewissern, ob das Material nicht etwa explosiv ist. Es ist vorgekommen, daß das Schmelzpunktsröhrchen unter Detonation der Substanz aus dem Bade herausgeschleudert, die Heizflüssigkeit (z. B. heiße Schwefelsäure) umhergespritzt und sogar der Heizbecher glatt durchschlagen wurde.[2] —

Bezüglich der Möglichkeit, durch die Bestimmung des Gefrierpunktes mancher Handelsflüssigkeiten, wie Milch, Essigsäure, einen sicheren Anhalt über deren Zusammensetzung zu gewinnen, sei auf die Literatur verwiesen[3], ebenso auf die Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und chemischer Konstitution.[4])

2. Schmelzpunktbestimmungsapparate.

(Vgl. S. 208—214.)

a) Apparate für allgemeine Zwecke.

Nach dem Deutschen Arzneibuch[5] wendet man zweckmäßig bei allen Stoffen, außer bei Fetten und fettähnlichem Material, den folgenden Apparat, der dem von *Gräbe* vorgeschlagenen sehr ähnlich ist (vgl. Bd. I, Fig. 388, S. 211), für Schmelzpunktbestimmungen an. Man setzt ein Probierrohr von etwa 15 *mm* Weite und 30 *cm* Länge in einen Rundkolben ein, dessen Hals etwa 3 *cm* weit und etwa 20 *cm* lang ist, und dessen Kugel einen Rauminhalt von etwa 80—100 *cm*³ hat. Die Kugel beschickt man mit so viel Schwefelsäure, daß diese nach dem Einbringen des Pro-

[1]) Siehe z. B.: *C. Doelter*, l. c. S. 796.

[2]) Siehe z. B.: *Eug. Bamberger*, Über *Cazeneuve*s Diphenylcarbodiazon und das Diphenylcarbazon. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **44**, S. 3749, Fußnote 1 (1911).

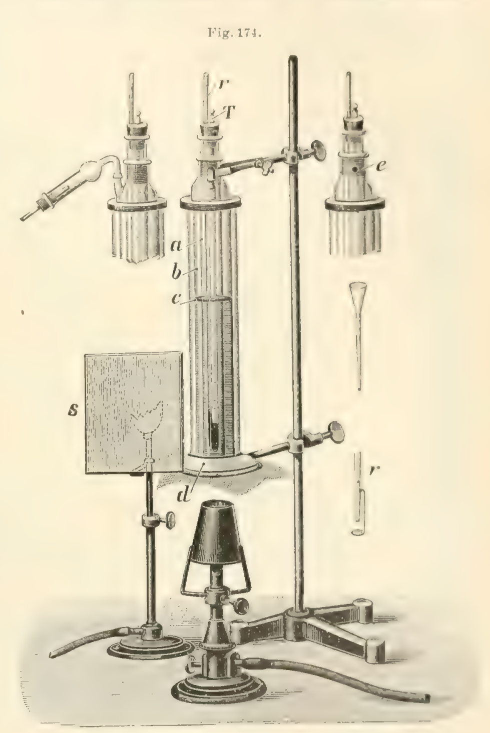
[3]) Vgl.: *A. Silvermann*, Die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Essig als Kontrolle seiner Zusammensetzung. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 43 (1911). — *A. Lam*, Gefrierpunktsbestimmung der Milch. Chem. Weekblad Bd. **11**, S. 84 (1914). — *M. C. Dekhuyzen*, Dasselbe. Ebenda. S. 91; Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 1118.

[4]) Siehe z. B.: *S. Smiles*, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Übersetzt von *P. Krassa*, bearbeitet und herausgegeben von *O. Herzog*, Dresden und Leipzig (Th. Steinkopf) 1914, S. 177 ff.

[5]) Deutsches Arzneibuch. 5. Ausgabe. Berlin (R. v. Deckers Verlag) 1910, S. XXX. — Vgl. auch: *M. Claasz*, Die Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches. Leipzig (O. Spamer) 1913, S. 6.

bierrohres etwa zwei Drittel des Halses ausfüllt; das Probierrohr beschickt man ebenfalls mit Schwefelsäure, und zwar mit einer etwa 5 *cm* hohen Schicht. Von der Substanz wird in der üblichen Weise in ein Kapillarröhrchen von höchstens 1 *mm* lichter Weite soviel eingefüllt, daß sich nach dem Zusammenrütteln eine auf dem Boden des Röhrchens 2 bis höchstens 3 *mm* hoch stehende Schicht bildet. Das Doppelbad wird ohne Verwendung eines Drahtnetzes erwärmt und die Temperatur von 10° unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes ab so langsam gesteigert, daß zur Temperaturerhöhung um 1° mindestens $^1/_2$ Minute erforderlich ist. Die Temperatur, bei der die undurchsichtige Substanz durchsichtig wird und zu durchsichtigen Tröpfchen zusammenfließt, ist als der Schmelzpunkt anzusehen.

Fig. 174.



Schmelzpunktbestimmungsapparat nach *Landsiedl*.

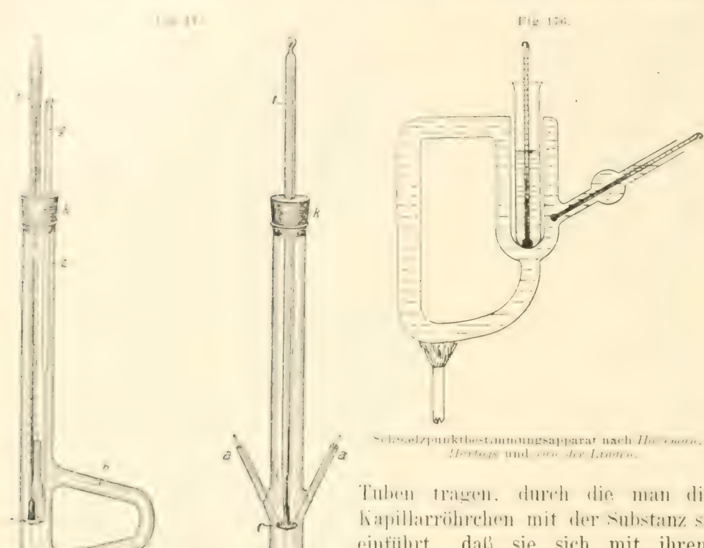
Einen sorgfältig durchkonstruierten Schmelzpunktbestimmungsapparat gab *Landsiedl*[1]) an (Fig. 174). Die Vorrichtung gestattet, ebenso wie die Apparate von *Roth*, *Houben* u. A., die direkte Ablesung des korrigierten Schmelzpunktes. Die Badflüssigkeit ist durch ein Chlorkalziumrohr vor der Feuchtigkeit der Außenluft geschützt. Zur Einführung und zum Festhalten der Kapillarröhrchen, die eine oben trichterfömig erweiterte Mündung haben, dient eine ungefähr 4 *mm* weite Glasröhre, die knapp an dem Thermometer anliegt, oben aus dem Kolbenhals herausragt und unten, wo sie etwas abgeschrägt und bis auf eine Öffnung von etwa 2 *mm* Weite zugeschmolzen ist, bis an die Thermometerkugel reicht. Man läßt das Kapillarröhrchen von oben her

[1]) *A. Landsiedl*, Zur Schmelzpunktbestimmung. Chem.-Zeitg. Bd. **29**, S. 765 (1905).

durch die Glasröhre hineingleiten. Es bleibt mit seinem oberen erweiterten Ende darinnen hängen und zwar infolge der schrägen Stellung der Öffnung in einer zu der Thermometerkugel geneigten Lage. Die richtige Einstellung erfolgt weiterhin durch Verschieben und Drehen des Glasrohrs. Die Einrichtung hat den großen Vorteil, daß man in bequemster Weise die Substanz in das passend vorgeheizte Bad einzubringen vermag, eine Möglichkeit, die besonders bei zersetzlichem Material praktisch sehr wichtig ist.

Zweckmäßig sind auch Schmelzpunktkolben, die außer dem langen, zur Aufnahme des Thermometers bestimmten Halse oben noch zwei kurze

Fig. 175. Fig. 176.



Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Anthes.

Schmelzpunktbestimmungsapparat nach *Ho[illegible]man, Hertogs* und *van der Linden.*

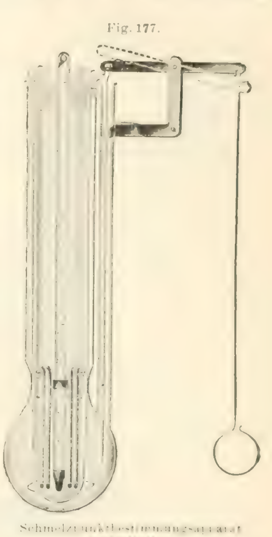
Tuben tragen, durch die man die Kapillarröhrchen mit der Substanz so einführt, daß sie sich mit ihrem unteren Ende an der Quecksilberkugel des Thermometers schräg anlehnen.[1] Eine Kombination eines derartigen Apparates mit dem *Thiele*schen Schmelzpunktskolben (vgl. Bd. I, S. 212) empfahl *Anthes*[2] (Fig. 175). Als sicherer Stützpunkt für die Schmelzpunktsröhrchen ist hier noch ein neben dem Thermometer angebrachter und unten zum Ring gebogener, die Thermometerkugel konzentrisch umgebender Glasstab angebracht. Denselben Apparat gaben schon früher *Apitzsch* und *Schulze*[3] an.

[1] Vgl. hierzu *M. Busch*, Zuschrift a. d. Redakt. Chem.-Zeitg. Bd. **36**. S. 337 (1912).
[2] *E. Anthes*, Schmelzpunktbestimmungsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **35**. S. 1375 (1911). — *M. Busch*, l. c.
[3] Vgl. *H. Apitzsch*, Zuschrift a. d. Redakt. Chem.-Zeitg. Bd. **36**. S. 71 (1912).

Zur schnellen und genauen Bestimmung der Erstarrungspunkte der drei isomeren Nitraniline, sowie ihrer Mischungen erwies sich ein Apparat als sehr geeignet, der nach dem Vorbild des *Olberg*schen Schmelzpunktapparats (vgl. Bd. I, S. 212, Fig. 389) konstruiert wurde (Fig. 176). Mit Hilfe dieser Vorrichtung betrugen die Fehler bei der Bestimmung der Erstarrungspunkte nur etwa 0·1—0·2°, und auf Grund der so erhaltenen Schmelzkurven konnte die Zusammensetzung von Gemengen der drei Nitraniline quantitativ bestimmt werden.[1]) —

Etwas umständlich zwar, aber im Interesse einer zuverlässigen Schmelzpunktbestimmung unbedingt zu empfehlen ist die Durchmischung der Badflüssigkeit mit Hilfe eines mechanischen Rührers, den man entweder mit der Hand oder mit einem kleinen Motor betreibt. Einen praktischen Schmelzpunktbestimmungsapparat für Handbetrieb gab *Matton*[2]) an (Fig. 177). Die Kolbeneinrichtung mit dem doppelten Flüssigkeitsbade ähnelt dem *Gräbe*schen Apparat, jedoch schließt das Einsatzrohr die Kugel des Kolbens gegen den Hals hin ab, und zum Druckausgleich für die erwärmte Luft, sowie als Abzugskanal für die bei hoher Temperatur etwa auftretenden Schwefelsäuredämpfe dient ein besonderes, enges Seitenrohr, durch das auch zugleich die Führung des Rührers hindurchgeht. Ein Vorzug des Apparates besteht darin, daß bei hoher Temperatur die Schwefelsäuredämpfe nicht die Ablesung des Thermometers erschweren können, und daß die Schwefelsäure, die ja mit der Außenluft nur durch einen ganz engen und langen Kanal in Verbindung steht, nicht leicht Wasser anzieht. Die Vorrichtung bewährt sich daher namentlich auch für Schmelzpunktsbestimmungen an hochschmelzenden Substanzen; mit Schwefelsäure beschickt, ist sie bis über 300° brauchbar.

Fig. 177.



Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Matton.

Auch der von *Seidell*[3]) beschriebene Schmelzpunktbestimmungsapparat, eine Verbesserung des von *Menge*[4]) angegebenen Apparates, bürgt für

[1]) *A. F. Holleman*, *J. C. Hartogs* und *T. van der Linden*, Quantitative Untersuchungen über die Nitrierung des Anilins. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **44**, S. 705 (1911).

[2]) *K. Matton*, Neuer Schmelzpunktbestimmungsapparat. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **23**, S. 557 (1910).

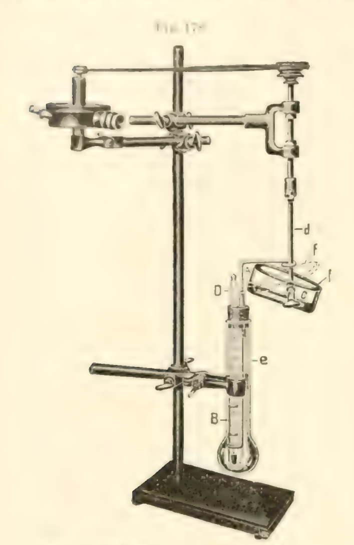
[3]) *A. Seidell*, Praktische Verbesserung eines Schmelzpunktbestimmungsapparates. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **33**, p. 83 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 165 (1911).

[4]) *G. A. Menge*, Studien über Schmelzpunktbestimmungen. Treasure Department Publ. Health and Marine-Hosp. Serv. U. St. Hygienic Laboratory, Bull. Nr. 70. Washington, Oktober 1910; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 145 (1911).

zuverlässige Resultate. Die Durchmischung der Badflüssigkeit besorgt hier ein von einer Wasserturbine mittelst eines exzentrischen Rades betriebener Rührer, dessen unteres, ringförmig gebogenes Ende, wie der Rührstab in dem Apparat von *Mattan*, eine vertikal hin- und hergehende Bewegung ausführt.

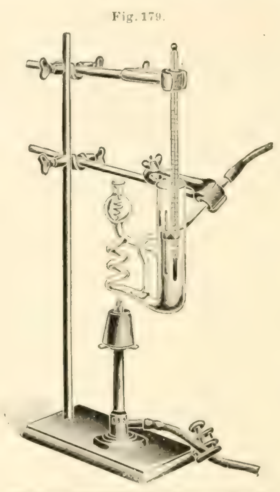
Eine ähnliche Rührvorrichtung, die wenig Raum beansprucht und recht praktisch zu sein scheint, gab *Biesenberger*[1] an (Fig. 178). Der Rührantrieb besteht, wie in der Abbildung ersichtlich, aus einem zu seiner Achse unter einem bestimmten Winkel geneigten Kreisring, der, durch die Turbine in drehende Bewegung gesetzt, mit seinem vertikal auf- und niedersteigenden Rand den Rührer betätigt. Dessen Hubhöhe ist abhängig von dem Neigungswinkel des Ringes: je schiefer man diesen eingestellt hat, um so höher wird der Rührer bei jeder Umdrehung emporgehoben.

Fig. 178.



Rührwerk für Schmelzpunktbestimmungsapparate nach *Biesenberger*.

Fig. 179.



Schmelzpunktbestimmungsapparat nach *Stoltzenberg*.

Eine eigenartige Rührmethode, die das Prinzip der *Winkler*schen Absorptionsschlange (vgl. oben, S. 402) benützt, gab *Stoltzenberg*[2] für Schmelzpunktkolben an (Fig. 179). Die Heizflüssigkeit wird durch Gasblasen in Kreislauf versetzt, die durch das mittelste enge Rohr unten in

[1] Vgl.: *Warmbrunn, Quilitz & Co.*, Neues Rührwerk nach *Biesenberger*. Im Laboratorium. Bd. 2, S. 295 (1913).

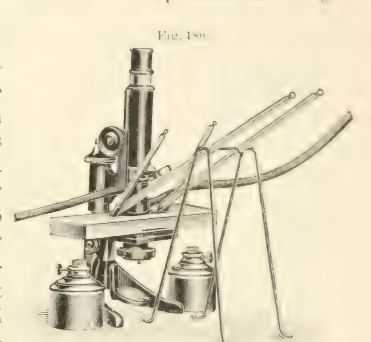
[2] *H. Stoltzenberg*, Schmelzpunktbestimmungsapparat. (Auch zu benutzen zur Löslichkeitsbestimmung kleiner Substanzmengen.) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Bd. **42**, S. 4322 (1909).

die Heizschlange eintreten und stets eine gewisse Flüssigkeitsmenge vor sich hertreiben. Durch das obere schräg abfallende Verbindungsrohr strömt die Flüssigkeit wieder in das Beobachtungsrohr zurück, während die Gasblasen in der mit Blasenstecher versehenen kugelförmigen Erweiterung platzen. Als treibendes Gas verwendet man am besten Kohlendioxyd aus einem *Kipp*schen Apparat unter Zwischenschaltung einer Schwefelsäure-Waschflasche. Über einen ähnlichen Apparat zur Bestimmung der Erstarrungspunkte von Flüssigkeiten siehe unten (S. 430 u. Fig. 181, S. 429).

*Löwe*s elektrische Methode der Schmelzpunktbestimmung (vgl. Bd. I, S. 215) wurde von *Fabinyi*[1]) weiter ausgebaut und zur Bestimmung des Molekulargewichtes organischer Verbindungen angewendet. —

Einen Apparat, der gestattet, genaue Schmelzpunktbestimmungen mit sehr geringen Substanzmengen unter dem Mikroskop auszuführen, gab *Weber*[2]) an (Fig. 180). Der aus einem kompakten Aluminiumblock bestehende Heizmikroskopiertisch ermöglicht, mikroskopische Präparate, z. B. winzige Kriställchen, bis auf 250° zu erhitzen und sie dabei gleichzeitig mit 60- bis 100facher Vergrößerung zu beobachten. Die Größenverhältnisse und die Lage der vier Thermometer sind so gewählt, daß der Mittelwert der Temperaturen der des Präparates entspricht. Eine wasserdurchflossene Kühlvorrichtung schützt das Objektiv vor zu großer Hitze, und eine Asbestunterlage sowie eine Glasplatte halten die Wärme von dem unteren Teile des Mikroskops ab.

Fig. 180.



Heizbarer Mikroskopiertisch nach *Weber*.

Bei dem von *Cram*[3]) vorgeschlagenen Heizmikroskop geschieht die Heizung auf elektrischem Wege. Von einem gewöhnlichen Mikroskop mit hundertfacher Vergrößerung wird das Diaphragma entfernt und unter dem Tisch ein 2·4 *cm* langes Messingrohr von 3·1 *cm* Durchmesser mittelst Klammern befestigt. Außen wird dieses als kleiner Ofen dienende Rohr mit einem elektrischen Widerstandsdraht[4]) umwickelt, der zur Isolation mit Bakelite imprägniert ist. Man erreicht so beispielsweise mit einem Strom von 0·6 Ampère Temperaturen von 64°, mit 0·95 Ampère 153°,

[1]) *F. R. Fabinyi*, Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes und des Molekulargewichtes organischer Verbindungen. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 1099 (1911).

[2]) *H. Weber*, Heizbarer Mikroskopiertisch für Erwärmung bis 250°. Deutsche med. Wochenschr. 1912, S. 167.

[3]) *P. Cram*, Bestimmung von Schmelzpunkten mit Hilfe des Mikroskops. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **34**, p. 954 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 589 (1912).

[4]) Nickelin, Manganin, Constantan, Nickel-Chrom („*Hoskins* Widerstandsdraht") oder dgl.; vgl. dieses Handb. Bd. **I**, S. 54 und Bd. **VI**, S. 691.

mit 1,25 Ampere über 200° usf. Bezüglich der Versuchsanordnung im einzelnen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Das von *Burgess*[1] angegebene Heizmikroskop ist durch Einbau einer Glühlampe zugleich als *Holborn-Kurlbaum*-Pyrometer ausgestaltet. Auf einem elektrisch erhitzten Platinband werden die Substanzen zum Schmelzen gebracht. Mit der Vorrichtung ist es möglich, an Material von wenigen Hundertstel Milligrammen den Schmelzpunkt auf 1–2° genau zu bestimmen.

Ebenfalls elektrische Heizung empfahl *Pratt*[2] als sehr zweckmäßig bei Benützung eines *J. Thiele*schen Schmelzpunktapparates (vgl. Bd. I, S. 212). Man umwickelt den untersten Teil des seitlichen Armes mit feinem Manganin- oder Nickelchromdraht, bekleidet den ganzen Seitenarm mit Asbest und reguliert den elektrischen Strom mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes. Man erzielt so einen außerordentlich gleichmäßigen Temperaturanstieg.

b) Apparate für extrem hohe oder niedrige Temperaturen.

α) *Schmelzpunktbestimmung bei sehr hohen Temperaturen.*

Ein Schmelzpunktbestimmungsapparat für hohe Temperaturen, der sich leicht und billig beschaffen läßt, gab *Schwinger*[3] an. Als Heizquelle dient ein Bunsenbrenner, auf dessen Brennerrohr mittelst eines sogenannten „Auerlicht-Sparbrenners" ein Lampenzylinder aus Jenaer Glas angebracht wird. In den Zylinder, der ein außerordentlich leicht regulierbares Luftbad darstellt, wird ein 18–20 *cm* langes, nicht allzu dünnwandiges Reagenzrohr eingesenkt und mit einem geschmolzenen äquimolekularen Gemisch von Kali- und Natronsalpeter (Schmp. = etwa 220°) bis zu passender Höhe beschickt. Wird die Salpeterschicht so hoch gewählt, daß sich der Quecksilberfaden eines abgekürzten Thermometers ganz darin befindet, so erhält man ohne weiteres korrigierte Schmelzpunkte. Temperaturen von 550° sind in dem Salpeterbad leicht zu erreichen.

Als eine andere einfache Methode zur Bestimmung hoher Schmelzpunkte empfahl *Haras*[4], gewöhnliches Weichlot in einem Porzellan- oder Nickeltiegel zu schmelzen, eine Probe der Substanz auf die Metalloberfläche zu legen und das Bad allmählich so hoch zu erhitzen, bis die Substanz schmilzt. Während Quecksilber als Badfüllung oberhalb 180–200° nicht mehr brauchbar ist, läßt sich Weichlot bequem bis 450° benützen. Von noch allgemeinerer Anwendbarkeit dürfte für diese Zwecke das bereits bei 71° schmelzende *Wood*sche Metall sein (vgl. Bd. I, S. 78 u. 213).

[1] *G. K. Burgess*, Ein Mikropyrometer. Physik. Zeitschr. Bd. **14**, S. 158 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 33 (1914).

[2] *D. S. Pratt*, Ein neuer Schmelzpunktbestimmungsapparat. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. **4**, p. 47 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 193 (1912) und Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **I**, S. 1349.

[3] *E. Schwinger*, Ein Schmelzpunktbestimmungsapparat für hohe Temperaturen. Wiener Monatsh. f. Chem. Bd. **34**, S. 977 (1913).

[4] *L. Haras*, Eine einfache Schmelzpunktbestimmungsmethode für hochschmelzende Substanzen. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1438 (1912).

Eine etwas abgeänderte Form des *H. Thiele*schen Kupferklotzes (vgl. Bd. I, S. 213) empfahl *Derlin.*[1] Der Kupferklotz ist um etwa $1\frac{1}{2}$ *cm* gekürzt, um das Bad auch für tieferliegende Temperaturgrade abgekürzter Thermometer verwendbar zu machen. Ferner ist eine verstellbare Laufschiene für den Brenner und eine Führung für die mit Schornstein versehene Flamme vorgesehen.

Ähnlich dem *Bloc Maquenne* und dem *Thiele*schen Kupferklotz ist eine Vorrichtung, die *Bjerregaard*[2] zur Bestimmung des Schmelzpunktes von unscharf schmelzenden Substanzen, z. B. von Asphalt und den Petroleumdestillationsrückständen, vorschlug.

Fig. 181.



Erstarrungspunktbestimmungsapparat nach [illegible].

Über das Heizmikroskop *Doelter*s für höhere Temperaturen berichtete eingehend *Kittl.*[3]

3) *Schmelzpunktbestimmung bei sehr tiefen Temperaturen.*

Bequeme Apparate, die gestatten, extrem niedrige Schmelzpunkte, also z. B. die Erstarrungspunkte von Flüssigkeiten, zu bestimmen, sind vergleichsweise selten vorgeschlagen worden. Zur Bestimmung von Schmelzpunkten, die nicht allzu tief unter 0° liegen, benützt man zweckmäßig die üblichen Apparate, mit denen man zwecks Molekulargewichtsbestimmung die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen mißt, z. B. den *Beckmann*schen Gefrierpunktbestimmungsapparat (vgl. Bd. I, S. 501). Man braucht nur an die Stelle des *Beckmann*schen ein genaues gewöhnliches Thermometer zu setzen und das äußere Gefäß mit einem passenden Kühlmittel (vgl. darüber Bd. I, S. 47) zu beschicken, um den Apparat für die Bestimmung niedriger Schmelzpunkte verwerten zu können.

---

[1]) *L. Derlin*, Schmelz- und Siedepunkt. Apoth.-Ztg. Bd 25, S. 433 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, Bd. **II**, S. 277.

[2]) *A. P. Bjerregaard*, Ein Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Substanzen, die unscharf schmelzen. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. 5, p. 938 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 1.

[3]) *E. Kittl*, Einiges über Untersuchungsmethoden bei höheren Temperaturen und das Heizmikroskop. Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen. Bd. **61**, S. 745 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 513. — Am Schluß dieser Arbeit findet sich eine Zusammenstellung der Literatur über Heizmikroskope.

Handelt es sich um so niedrige Schmelzpunkte, daß es der zuerst von *Krafft*[1] vorgeschlagenen Anwendung verflüssigter Gase als Kühlmittel bedarf, so versagt diese Apparatur. Man kann dann eine von *Stoltzenberg*[2] angegebene Vorrichtung (vgl. auch oben, S. 426) benützen (Fig. 181). Die Badflüssigkeit — Pentan oder eine andere sehr tief erstarrende Flüssigkeit — wird mit Hilfe eines unten durch eine Düse in den Apparat eintretenden Wasserstoffstromes in dauernder Zirkulation gehalten und durch Einsenken der Spirale in ein Kühlmittel langsam bis zu passender Tiefe abgekühlt. Zur Bestimmung von Schmelzpunkten bis zu −60° genügt eine Kohlendioxyd-Äthermischung, für tiefere Schmelzpunkte benützt man flüssige Luft. Die Substanz wird, wie üblich, in ein Kapillarröhrchen eingebracht und dieses am Thermometer befestigt.

c) Apparatur für Schmelzpunktbestimmungen spezieller Art.

α) *Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten.*

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette und fettähnlicher Stoffe[3] wird nach dem Deutschen Arzneibuch[4] das geschmolzene Fett in ein an beiden Enden offenes, dünnwandiges, U-förmig gebogenes Glasröhrchen von 1/2–1 *mm* lichter Weite aufgesaugt, so daß die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Man läßt dann das mit dem Fett beschickte Glasröhrchen 2 Stunden lang auf Eis oder 24 Stunden lang bei 10° liegen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen, befestigt es an einem geeigneten Thermometer derart, daß sich das Fettsäulchen in gleicher Höhe mit der Thermometerkugel befindet, bringt das Ganze in ein etwa 3 *cm* weites, mit gleichen Teilen Glyzerin und Wasser beschicktes Reagenzrohr und erwärmt allmählich. Die Temperatur, bei der das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, wird als der Schmelzpunkt angesehen.

Eine elektrische Schmelzpunktbestimmung für Fette schlug *v. Liebermann*[5] vor. In eine U-Röhre bringt man zunächst etwas Quecksilber und

[1]) *F. Krafft*, Über neunzehn höhere Normalparaffine $C_n H_{2n+2}$ und ein einfaches Volumgesetz für den tropfbar flüssigen Zustand. I. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Bd. **15**, S. 1694 (1882).

[2]) *H. Stoltzenberg*, Die Schmelzpunktbestimmung bei tiefen Temperaturen als Kennzeichen für die Reinheit und den Nachweis von leicht zersetzlichen Körpern und Gasen. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 66 (1910).

[3]) Vgl. darüber z. B.: *J. Marcusson*, Fette, fette Öle und Wachse, sowie technische Umwandlungsprodukte der Öle, Fette und Wachse. Handbuch „Das Materialprüfungswesen" von *F. W. Hinrichsen*. Stuttgart (F. Enke) 1913, S. 418. — *G. Lunge* und *E. Berl*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. **III**, S. 649 u. 662, 6. Aufl., 1911, Berlin (Jul. Springer).

[4]) Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe. Berlin (R. v. Deckers Verlag) 1910, S. XXXI. Vgl. auch *M. Claasz*, Die Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches. Leipzig (O. Spamer) 1913, S. 7/8.

[5]) *L. v. Liebermann*, Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten. Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- und Genußmittel. Bd. 22, S. 294 (1911); Chem.-Zeitg., Bd. 35, Rep. S. 603 (1911).

dann in den einen Schenkel das geschmolzene Fett und läßt es erstarren. Darauf führt man in beide Schenkel je einen Pol eines Stromkreises, der mit einem elektrischen Läutewerk verbunden ist, in Form von Platindrähten ein, und zwar so, daß der eine Draht im Fett kurz oberhalb der Quecksilberschicht endigt, der andere in das Quecksilber eintaucht. Auf das erstarrte Fett gibt man noch etwas Quecksilber und erwärmt das U-Röhrchen in einem Flüssigkeitsbad in der üblichen Weise. Beim Schmelzen des Fettes fällt das oben befindliche Quecksilber durch das Fett hindurch, schließt dadurch den Stromkreis, und die Klingel ertönt. Die jetzt abgelesene Temperatur bezeichnet den Beginn des Schmelzens, das dann bald eintretende Temperaturmaximum, das sich einige Zeit hält, den höchsten Schmelzpunkt.

Bezüglich anderer Methoden der Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten sei auf die Literatur verwiesen[1], ebenso bezüglich der Bedeutung der Schmelzpunktsdifferenz in der Fettanalyse.[2])

β) *Bestimmung des Schmelzpunktes von Gelatinegallerten und des Erweichungspunktes von Pech.*

Eine zuverlässige Methode zur Schmelzpunktbestimmung von Gelatinegallerten bekannten Gehaltes arbeitete *Herold*[3] aus, der die folgende Versuchsanordnung als die zweckmäßigste und zuverlässigste empfahl.

Man beschickt ein unten geschlossenes Glasrohr, das mit etwa 1 *mm* Spielraum über den unteren Teil eines in 0·1° geteilten Thermometers paßt, mit der flüssigen Gallerte, läßt diese erstarren, befestigt das Thermometer samt anhängendem Glasrohr in einem Reagenzglase als Luftbad und hängt das Ganze mit dem unteren Teil in warmes Wasser. Der Temperaturanstieg betrage in der Minute etwa 1°. Als Schmelzpunkt wird die Temperatur angesehen, bei der die Kohäsion der Gallerte aufhört und infolgedessen das mit der Gallerte gefüllte Glasrohr anfängt zu sinken. Die Angaben sind zuverlässig bei Gallerten von 5—26% Gehalt. Es ist zweckmäßig, nicht ein unten zugeschmolzenes, sondern nur provisorisch mittelst Glasperle, Quecksilber und einem Stückchen Gummischlauch verschlossenes

---

[1]) Siehe z. B.: *H. W. Mahr*, Bestimmung des Schmelzpunktes von technischem Fett mit Hilfe des Viskosimeters des New-Yorker Städtischen Gesundheitsamtes. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **5**, p. 674 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 642 (1913). — *R. Meldrum*, Erstarrungs- und Schmelzpunkte von Mischungen von Stearin- und Ölsäure. Chem. News. Vol. **108**, p. 199 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 2108. — Derselbe, Schmelzpunktsbestimmung nach der Kugelthermometermethode. Ebenda S. 223. Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 493.

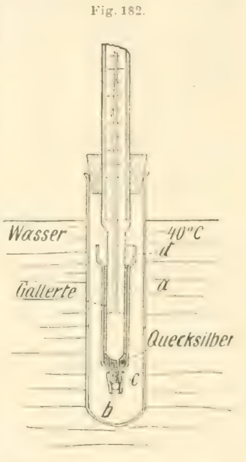
[2]) Vgl. z. B.: *A. Bömer*, Beiträge zur Kenntnis der Glyzeride der Fette und Öle. VIII. Weitere Anwendungen der Schmelzpunktsdifferenz in der Fettanalyse. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. Bd. **27**, S. 153 (1914).

[3]) *J. Herold jun.*, Die Bewertung der Gelatine durch Schmelzpunktbestimmungen von Gallerten bekannten Gehaltes. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 203 (1910). — Derselbe, Zur Analyse der Gelatine. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 93 (1911).

Gläsröhrchen als Aufnahmegefäß für die Gallerte zu verwenden und den Verschluß vor dem Einhängen des Thermometers in das Luftbad zu entfernen. Dadurch wird erreicht, daß der Boden des Gläschens frei von Gallerte ist und der äußere Luftdruck nicht das Absinken des Röhrchens verhindern kann. Einen derartigen Apparat stellt Fig. 182 dar.

Zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Pech wendet man — in ähnlicher Weise wie bei der elektrischen Schmelzpunktbestimmung für Fette nach *v. Liebermann* (siehe oben) — ein Glasröhrchen an, in das man das geschmolzene und dann wieder zum Erstarren gebrachte Pech und darüber etwas Quecksilber einfüllt. Das Ganze wird in einem doppelten Flüssigkeitsbade in der üblichen Weise erhitzt, so daß die Temperatur in der Minute ungefähr um 1° steigt. Die Temperatur, bei der das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, gilt als Erweichungspunkt des Pechs.[1])

Fig. 182.



Schmelzpunktbestimmung von Gelatine nach [illegible].

Die von *French*[2]) vorgeschlagene Methode der Bestimmung des Schmelzpunktes von Pechen sei hier nur erwähnt.

γ) *Bestimmung des Erweichungspunktes von Silikatgläsern.*

Zur Ermittlung der Erweichungspunkte von Silikatgläsern haben *Beck* und *Stegmüller*[3]) eine elegante Arbeitsmethode angegeben. Diese beruht darauf, daß lose zusammengehäufte Glaskörner im Augenblick des Zusammenfließens plötzlich den elektrischen Strom leiten, ein Vorgang, der durch ein eingeschaltetes Meßinstrument scharf zu beobachten ist. Das zu kleinen Körnern zerstoßene Glas befindet sich in einem Porzellantiegel, der in einen kleinen, mit Asbestplatten gut verschlossenen elektrischen Tiegelofen nach *Heräus* (vgl. Bd. I, S. 71) eingesetzt ist. In die lockere Glasmasse sind zwei dicke Metalldrähte als Elektroden sowie ein durch ein Marquardtrohr geschütztes Thermoelement eingeführt. Man erhält mit dieser Apparatur bei verschiedenen Gläsern als Vergleichstemperatur diejenige, bei welcher der gleiche Grad von Zähigkeit besteht. Gläser (starre Flüssig-

[1]) Siehe *M. Kluger*, Bestimmung des Erweichungspunktes von Pech. Chem.-Ztg. Bd. 38, S. 63 (1914). — *F. Dubos*, Dasselbe. Ebenda S. 249.

[2]) *W. F. French*, Eine neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Pechen. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. 3, p. 907 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. 36, Rep. S. 173 (1912).

[3]) *K. Beck*, Über ein Verfahren zur Bestimmung der Erweichungspunkte von Silikatgläsern. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 848 (1911) und Chem.-Ztg. Bd. 35, S. 613 (1911).

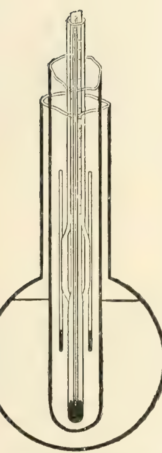
keiten) besitzen keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern werden beim Erhitzen allmählich weich und schließlich flüssig.[1])

d) Thermometer für Schmelzpunktbestimmungen.

In manchen Fällen, z. B. bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von Paraffinen, kann die Form des Quecksilbergefäßes der benützten Thermometer das Messungsergebnis beeinflussen. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, wurde vorgeschlagen, für die Schmelzpunktbestimmung nach *Pohl* ausschließlich Thermometer mit kugelförmigem Quecksilbergefäß zu verwenden.[2])

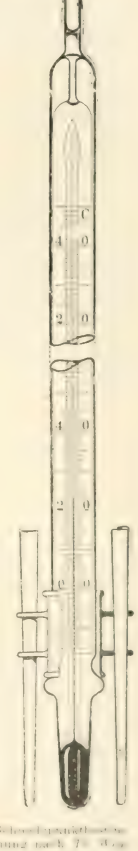
Fig. 183.





Schmelzpunktbestimmungsapparat nach *Bredt*.

Fig. 184.



Von mehreren Seiten wurden Vorschläge gemacht, die bezwecken, das Anlegen und Befestigen der Schmelzpunktröhrchen am Quecksilberthermometer einfacher und sicherer zu gestalten, als dies bisher der Fall war. *Bredt*[3]) schlug ein Thermometer vor, dessen Schaft oberhalb der Kugel etwas aufgeblasen ist und an dieser Stelle vier Glasrinnen trägt, in die man die Kapillarröhrchen einbettet (Fig. 183). Das Haften der Röhrchen erfolgt in Flüssigkeitsbädern (konzentrierte Schwefelsäure oder Paraffin) durch Adhäsion, im Luftbade durch Umwicklung mit einem dünnen Platindraht. *Weyl*[4]) gab ein Thermometer an, das oberhalb der Kugel mit einem Wulst versehen ist und auf diesem

[1]) Vgl. über die Schmelzpunkte von amorphen Körpern im allgemeinen und von Silikaten im besonderen auch ferner: *W. Nernst, C. Doelter, G. Tammann, A. Stock,* Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 799—800 (1911). — *E. Dittler,* ebenda. Bd. **18**, S. 281 (1912). — *R. Marc,* ebenda. Bd. **18**, S. 282 (1912). — Vgl. ferner: Über die Bestimmung der Schmelztemperatur von Silikaten. Keram. Rundschau. Bd. **21**, S. 327 (1913); Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **27**, Rep. S. 19 (1914).

[2]) *A. Halla,* Zur *Pohl*schen Methode der Schmelzpunktbestimmung. Österr. Chem.-Zeitg. Bd. **13**, S. 29 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 121 (1910). — Vgl. auch *R. Meldrum,* l. c.

[3]) *J. Bredt*, Thermometer zur Schmelzpunktbestimmung. Chem.-Zeitg. Bd. **34** S. 221 (1910).

[4]) *Th. Weyl,* Einfacher Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 488 (1910).

eine gläserne Hülse mit Ösen zur Aufnahme der Schmelzpunktsröhrchen trägt (Fig. 184).

Die von *Kühn*[1]) vorgeschlagenen Thermometer tragen neben der gewöhnlichen Skala die voraussetzt, daß sich der Quecksilberfaden ganz auf der zu messenden Temperatur befindet, eine zweite Korrekturteilung für verschiedene Eintauchtiefen des Quecksilberfadens. Derartige Thermometer gestatten also den korrigierten Schmelzpunkt direkt abzulesen, ohne daß eine Umrechnung wegen des herausragenden Fadens notwendig wäre. Natürlich hat solche Korrekturskala für bestimmte Eintauchtiefen nur für eine ganz bestimmte Apparatur und eine ganz bestimmte Temperatur des Arbeitsraums Gültigkeit. —

Sehr zweckmäßig scheint der von *Wheeler*[2]) angegebene Satz von 7 Quecksilberthermometern (mit einem Meßbereich von je 50°) für die Schmelzpunktbestimmung zu sein. Die einzelnen Thermometer sind 20 *cm* lang, so daß man sie bequem in den gewöhnlichen, langhalsigen Schmelzpunktkolben befestigen kann, haben aber nur eine 35 *mm* lange Skala, so daß der Quecksilberfaden stets fast ganz in das Bad eintaucht. Die Kugeln der Thermometer sind ziemlich klein. Über ihnen befindet sich eine Einschnürung zur bequemeren Befestigung der Kapillarröhrchen.

II. Siedepunktsbestimmung.

(Vgl. Bd. I, S. 214—215.)

1. *Allgemeines.*

Man kann den Dampfdruck einer Substanz entweder nach der dynamischen oder nach der statischen Methode bestimmen. Im ersteren Falle mißt man den Siedepunkt bei einem bestimmten Luftdruck, im anderen Falle den Druck der Substanz bei einer bestimmten Temperatur. Es ist klar, daß man nach beiden Verfahren die zu verschiedenen Drucken gehörenden Siedepunkte erhält. Der größeren Einfachheit halber wendet man für die Siedepunktsbestimmungen meistens die dynamische Methode an.

Bei genauen Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck ist es notwendig, die Ausdehnung des Quecksilberbehälters durch den im Innern des Thermometers herrschenden Überdruck zu berücksichtigen.[3])

---

[1]) [illegible] *Kühn*, Korrekturteilung für verschiedene Eintauchtiefen an Quecksilberthermometern. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 373 (1911).

[2]) [illegible] S. *Wheeler*, Neue Thermometer für Schmelzpunktbestimmungen. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **34**, p. 1189 (1912); Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genußmittel. Bd. **26**, S. 162 ([illegible]) und Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **II**, S. 1597.

[3]) *A. Smith* und *A. W. C. Menzies*, Ein allgemeiner thermometrischer Fehler bei der Bestimmung von Siedepunkten unter vermindertem Druck. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 32, p. 905 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 477 (1910).

Bezüglich der Vermeidung von Druckdifferenzen bei Siedepunktsbestimmungen zwischen dem Ort des Thermometers und des Manometers sei auf die Literatur verwiesen.[1])

Nach *Krafft* und *Lohmann*[2]) läßt sich der Einfluß der Schwere auf die Siedetemperatur direkt messen. Siedeversuche, die in verschiedenen Breitegraden angestellt wurden, ergaben, daß die Einwirkung der Schwerkraft unter Umständen eine mehrere Zehntelgrade ausmachende Differenz in den Beobachtungen veranlassen kann.

Bezüglich der Beziehungen zwischen Siedepunkten und chemischer Zusammensetzung[3]) stellte *Earl*[4]) fest, daß Monobromderivate organischer Verbindungen einen um etwa 24° höheren Siedepunkt besitzen als die entsprechenden Chlorverbindungen, und daß diese Differenz bei Dihalogenkörpern das Doppelte, bei Trihalogenkörpern das Dreifache beträgt.

Auf Grund gewisser Regelmäßigkeiten, die sich bei der Beobachtung der Siedepunkte organischer Basen unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Molekularvolumens ergaben, zeigte *Wolffenstein*[5]), daß die Basizität des Stickstoffs eine direkte Größe dieser Verhältnisse vorstellt, und daß man infolgedessen daraus einen Rückschluß auf die Stärke der Basizität stickstoffhaltiger Substanzen machen kann. Die experimentellen Untersuchungen betrafen Glieder der Piperidinreihe, so daß die Versuche für die Alkaloidchemie eine besondere Bedeutung haben. —

Die Fadenkorrektion bei der Bestimmung des Siedepunktes von Mineralölen in gläsernen Englerkolben erreicht ganz außerordentlich hohe Beträge: abgelesene Siedetemperaturen von 60—320° müssen um 0·8—18·8° korrigiert werden. Bei den für zolltechnische Prüfungen vorgeschriebenen Metallkolben betrugen dagegen die notwendigen Korrekturen bei den entsprechenden Siedetemperaturen nur 0·2—11·9°. Diese erheblichen Unterschiede in den Korrekturbeträgen sind offenbar auf die bessere Wärmeleitung des Metallkolbens zurückzuführen.[6])

---

[1]) Siehe z. B.: *C. v. Rechenberg-Ch. J. Hansen*, Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck. Journ. f. prakt. Chem. (2), Bd. **79**, S. 475 und Bd. **80**, S. 449 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 129 und 649 (1909).

[2]) *F. Krafft* und *D. Lohmann*, Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck. Journ. f. prakt. Chem. (2), Bd. **80**, S. 469 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 649 (1909). — Vgl. auch: *F. Krafft*, Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Vakuumdestillation. Journ. f. prakt. Chem. (2), Bd. **80**, S. 242 (1909).

[3]) Vgl. darüber z. B.: *S. Smiles*, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Übersetzt von *P. Krassa*, bearbeitet und herausgegeben von *O. Herzog*. Dresden u. Leipzig (Th. Steinkopf), 1914, S. 203 ff.

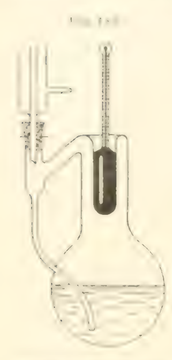
[4]) *J. C. Earl*, Beziehungen zwischen Siedepunkten. Chem. News. Vol. **100**, p. 245 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 649 (1909).

[5]) *R. Wolffenstein*, Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und den Siedepunkten. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **26**, Aufsatzteil S. 545 (1913).

[6]) *H. F. Wiebe*, Berücksichtigung der Fadenkorrektion bei der Temperaturbestimmung in den Mineralöl-Siedeapparaten. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1306 (1912).

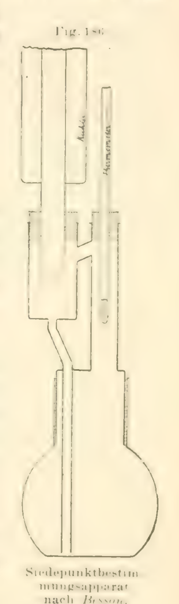
Bei der Bestimmung des Siedepunktes von Gemischen, z. B. von Rohpetroleum ist im Auge zu behalten, daß die Temperatur der siedenden Flüssigkeit wesentlich höher sein kann, als die der abziehenden Dämpfe. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit zeigt naturgemäß um so weniger die Temperatur der abdestillierenden und als kondensierte Flüssigkeit bei der Destillationsanalyse gemessenen Dämpfe an, je mehr hochsiedende Kohlenwasserstoffe, wie z. B. im Leuchtpetroleum und noch mehr im Rohpetroleum, mit leichter siedenden gemischt sind. Die Temperaturdifferenzen können 60° und darüber betragen und sind bei Anwendung eines Metallkolbens wesentlich niedriger als bei Anwendung eines Glaskolbens, weil in dem Halse des letzteren infolge der geringeren Wärmeleitfähigkeit des Glases eine bessere Dephlegmation der aufsteigenden Dämpfe stattfindet.[1])

Fig. 185.



Siedepunktbestimmungsapparat nach Kablukow, Solomonow und Galine.

Fig. 186.



Siedepunktbestimmungsapparat nach *Besson*.

2. *Apparate zur Siedepunktbestimmung.*

Am einfachsten und zuverlässigsten bestimmt man den Siedepunkt einer Flüssigkeit durch Destillation am absteigenden Kühler. Stehen jedoch nur geringe Substanzmengen zur Verfügung, so wird man besser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzen. Hierbei ist es notwendig, um zu verhindern, daß das Thermometer (sowie die Kolbenwandung und der aufsteigende Dampf) durch das herabtropfende Kondensat beständig wieder abgekühlt wird, den Rückflußkühler seitlich auf dem Kolben aufzusetzen und die kondensierte Flüssigkeit durch ein besonderes Rohr direkt in den Kolben zurückzuleiten. Man kann dazu die von *Kablukow*, *Solomonow* und *Galine*[2]) (Fig. 185) oder die ganz ähnliche, von *Besson*[3]) angegebene Vorrichtung (Fig. 186) benutzen.

Zur genauen Bestimmung des Siedepunktes können natürlich auch die üblichen Apparate verwertet werden, die bei der Molekulargewichtsbestimmung zur Messung der Siedepunktserhöhung von Lösungen dienen,

[1]) *H. F. W[illegible]*, l. c. — *D. Holde*, Beziehungen zwischen den Temperaturen der Dämpfe und der siedenden Flüssigkeit bei Kohlenwasserstoffgemischen. Chem.-Zeitg. Bd. 37, S. 114 (1913).

[2]) *I. Kablukow*, *A. Solomonow* und *A. Galine*, Über Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in wässerigem Äthylalkohol. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **46**, S. 401 (1903).

[3]) *A. A. Besson*, Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. [illegible] u. [illegible] (1913); vgl. auch: *R. Kempf*, ebenda, S. 1255.

und die z. B. von *Beckmann* bis ins Kleinste eingehend durchkonstruiert worden sind (vgl. Bd. I, S. 506 ff. und Fig. 527, S. 505). —

Die Zuverlässigkeit der Resultate derartiger Siedepunktbestimmungen hängt mit in erster Linie davon ab, daß Überhitzung und Siedeverzug vermieden wird (vgl. über die Mittel hierzu: Bd. I, S. 507 u. Bd. VI, S. 756—758).

Zur Bestimmung des Siedepunktes kleinster Flüssigkeitsmengen kann man nach *Smith* und *Menzies* [1]) folgendermaßen verfahren. Man füllt kleine Mengen (0·03—0·1 *g*) der Substanz in ein Glaskügelchen, wie es in der Elementaranalyse zur Verbrennung von Flüssigkeiten benutzt wird, biegt den kapillaren Hals um 180° herum, befestigt es mit der Öffnung nach unten mittelst Platindrahtes an einem Thermometer, hängt das Ganze in eine passende Badflüssigkeit und verfährt wie bei der üblichen Art der Schmelzpunktbestimmung. Beim Erhitzen entweicht zuerst die in dem Röhrchen eingeschlossene Luft; ist die Siedetemperatur erreicht, so beginnt sofort eine gleichmäßige Entwicklung von Dampfblasen.

In ganz ähnlicher Weise kann man auch den Siedepunkt kleinster Substanzmengen bei Minder- oder Überdruck bestimmen. [2])

Ergänzungen zum achten Kapitel:

Arbeiten mit Gasen.

(Vgl. Bd. I, S. 215—282.)

I. Die Gewinnung von Gasen.

(Vgl. Bd. I, S. 215—229.)

1. Gasentnahme aus Bomben. [3])

(Vgl. S. 215—220.)

a) Allgemeines. (Vgl. S. 215—218.)

Über die Herstellung und Prüfung von Stahlbomben für flüssiges

[1]) *A. Smith* und *A. W. C. Menzies,* Untersuchungen über Dampfdruck: I. Neue Methode zur Bestimmung des Siedepunktes kleinster Mengen Flüssigkeiten und nicht schmelzender fester Stoffe unter gleichmäßigen Bedingungen. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **32**, p. 897 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 477 (1910).

[2]) *A. Smith* und *A. W. C. Menzies,* Untersuchungen über Dampfdruck: Eine einfache dynamische Methode zur Bestimmung von Dampfdrucken und Siedepunkten bei bestimmten Drucken, anwendbar für flüssige und feste Stoffe. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **32**, p. 907 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 477 (1910).

[3]) Literatur über verdichtete und verflüssigte Gase: *E. Luhmann,* Die Industrie der verdichteten und verflüssigten Gase. Wien und Leipzig (A. Hartleben) 1904. — *H. Teichmann,* Komprimierte und verflüssigte Gase. Monographien über chemisch-techn. Fabrikationsmethoden. Bd. **XIV**. Halle a. S. (W. Knapp) 1908. — *E. Urban,* Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase. Ebenda 1909. — *E. Berl,* Verflüssigte und komprimierte Gase. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden von *G. Lunge* und *E. Berl.* Berlin (Jul. Springer) 6. Aufl. 1910. Bd. I S. 638—651. — *M. Schall,* Verdichtete und verflüssigte Gase. 140. Bd. der Bibliothek der gesamten Technik. Hannover (M. Jaenecke) 1912; vgl. aber: *R. W. Hilgenstock,* Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1474 (1912).

Kohlendioxyd[1]) und Ammoniak[2]) liegen eingehende Mitteilungen amerikanischer Forscher vor, worauf hier nur verwiesen sei.

Über Explosionen von Stickstoff-[3]), Sauerstoff-[4]) und Wasserstoffbomben[5]) wurde wiederum berichtet (vgl. im übrigen weiter unten, bei den betreffenden Gasen).

Zu den Konstanten verflüssigter Gase sind noch die folgenden Verdampfungswärmen nachzutragen:

Jodwasserstoff	35·7	Kal.[6])
Schwefelwasserstoff (bei — 61·37°)	131·98	„ [6])
Bromwasserstoff (bei — 69·68°)	48·68	„ [6])
Chlorwasserstoff (bei — 84·29°)	98·75	„ [6])
Wasserstoff	200	„ [7])

b) Ventile und Inhaltsmesser.

(Vgl. S. 218—220.)

Nach *Murmann*[8]) wird das Reduzierventil an Kohlendioxydflaschen dadurch entbehrlich, daß man das Ansatzrohr mittelst einer Schicht festgestampften Papiers verstopft. Man erzielt so einen gleichmäßigen, ruhigen Gasstrom.

An Stelle des Ventils nach *Le Rossignol* (vgl. Bd. I, S. 218) empfiehlt es sich, das von *Kirchenbauer*[9]) konstruierte Feinregulierventil zu be-

---

[1]) *J. C. Minor*, Herstellung und Prüfung von Kohlensäurezylindern. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 377 (1912).

[2]) *F. W. Frerichs*, Herstellung und Prüfung von Zylindern für wasserfreies Ammoniak. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 378 (1912).

[3]) Vgl. z. B.: Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 179 (1913).

[4]) Siehe z. B.: *H. Rasch*, Die Zündungen durch verdichteten Sauerstoff und die Explosionsgefahr des Stickoxyduls. Weimar (C. Steinert) 1904. — *G. Claude*, Über die Unglücksfälle beim Arbeiten mit komprimiertem Sauerstoff und eine Versuchsanordnung, um sie zu vermeiden. Comptes rendus de l'Acad. des sciences. T. **145**, p. 387 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, Bd. **II**, S. 1273. — *L. Lucas*, Explosionsgefahren von komprimiertem Sauerstoff und Wasserstoff. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 505 (1909). — *Rasch*, Zur Frage der Explosionsgefahren von verdichtetem Sauerstoff und Wasserstoff. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 83 (1910). — *W. Bramkamp*, Einiges über die Unfallgefahr von komprimiertem Sauerstoff und Wasserstoff. Die Chem. Industrie. Bd. **35**, S. 536 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 666 (1912). — *K. Bauer*, Die Selbstentzündung der Reduzierventile für verdichteten Sauerstoff. Werkstatt-Technik. Bd. **7**, S. 485 (1913); Die Naturwissenschaften. Bd. **1**, S. 920 (1913).

[5]) Vgl. z. B.: Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 207 (1913). — Explodierender Wasserstoff. Zeitschr. ges. Kohlens.-Ind. Bd. **19**, S. 977 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. **144** (1914).

[6]) *T. Estreicher* und *Al. Schnerr*, Über die Verdampfungswärme einiger verflüssigter Gase. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 994 (1910).

[7]) Vgl.: *A. F. Holleman*, Lehrbuch der anorgan. Chemie. Leipzig (Veit & Co.). 5. Aufl. 1907, S. 16.

[8]) *E. Murmann*, Kurze Bemerkungen aus der Laboratoriumspraxis. Österreichische Chem.-Zeitg. Bd. **15**, S. 20 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 165 (1912).

[9]) Vgl.: *L. Stuckert* und *M. Enderli*, Eine Bombe mit Rührwerk für hohe Drucke und Temperaturen und ein neues Hochdruckreduzierventil. Zeitschr. für Elektrochem.

nutzen. Ein Herausfliegen des Stifts, wie es bei ungeschickter Handhabung des *Rossignol*-Ventils manchmal vorkommt, ist bei diesem neuen Ventil ausgeschlossen, ebenso ein Abdrehen der Ventilspindel. Das Ventil vermeidet ferner die Stopfbüchse, so daß auch diese Quelle von Undichtigkeit in Wegfall kommt. Zwei durch eine Schraube zwischen Ventilgehäuse und Spindel gequetschte Vulkanfiberscheibchen besorgen die Abdichtung. Vor allem ist auch Rillenbildung im Ventilsitz, die z. B. bei dem *Rossignol*-Ventil zu Undichtigkeiten führen kann, bei der neuen Konstruktion ausgeschlossen, da Spindel und Ventilkegel aus zwei getrennten Stücken bestehen und der Kegel deshalb beim Öffnen und Schließen des Ventils nicht mitgedreht wird: Eine seitliche Führung verhindert jede Drehung des Kegels, so daß dieser stets auf die gleiche Stelle des Gehäuses zu sitzen kommt. Ventilsitz und Ventikegel besitzen verschiedene Neigungswinkel, so daß die Dichtung theoretisch auf einer Linie stattfindet.

Wie bereits erwähnt (Bd. I, S. 220), bildet bei den gewöhnlichen Reduzierventilen die plötzliche Kompression des Sauerstoffes in der Ventilkammer beim Öffnen des Hahnes und die dadurch bedingte Erhitzung der Hartgummidichtung oder anderer organischer Stoffe (Öl, Leder), die Feuer fangen können, eine gewisse Explosionsgefahr. Ein neues Reduzierventil des Drägerwerks in Lübeck versucht, diese Gefahr auszuschließen.[1] Das erhitzte Gas, das bei den bisherigen Konstruktionen an der der Sauerstoffbombe zugekehrten Fläche des Hartgummis zusammengedrängt wurde, wird bei dem neuen Ventil in eine Kammer geleitet, in der die Hitze des komprimierten Gases ganz unschädlich ist und von der Metallmasse bald abgeleitet wird. Auch bei ruckweisem Öffnen des Ventils sollen daher Explosionen nicht eintreten können.

2. Allgemeine apparative Technik der Gasentwicklung.
(Vgl. Bd. I, S. 220—229.)

a) Gasentwicklung durch die Einwirkung von Flüssigkeiten auf feste Körper.
(Vgl. S. 221—227.)

α) *Debraysche Apparate.*
(Vgl. S. 222—225.)

Das Wesen der *Debray*schen Apparate besteht im Prinzip darin, daß der Höhenunterschied der Gefäße für das feste und das flüssige Material bequem zu verändern ist, dergestalt, daß man in weiten

---

Bd. **19**, S. 572 (1913). — Dieselben: Eine Bombe mit Rührwerk zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System bei hohen Drucken und ein neues Hochdruckreduzierventil. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1288 (1913). — Vgl. ferner: *G. Bredig* und *S. R. Carter*, Katalytische Synthese der Ameisensäure unter Druck. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **47**, S. 544 (1914).

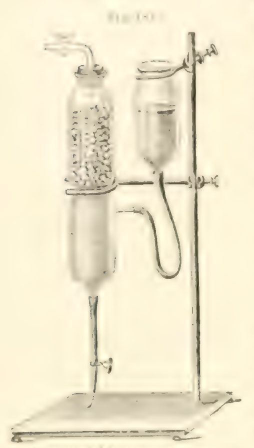
[1]) Vgl.: *K. Bauer*, Die Selbstentzündung der Reduzierventile für verdichteten Sauerstoff. Werkstatt-Technik. Bd. **7**, S. 485 (1913); Die Naturwissenschaften Bd. 1, S. 920 (1913).

Grenzen die Möglichkeit hat, dem festen Material seine Lage sowohl weit oberhalb als auch unterhalb des Spiegels der Reaktionsflüssigkeit zu geben.

Der bereits erwähnte Apparat von *Stritar* [1]) (Fig. 187) ist typisch für diese Kategorie von Gasentwicklungsapparaten.

Auf dem Umkippungsprinzip des *v. Babo*schen Apparates (vgl. Bd. I. S. 223, Fig. 402) beruht ein leicht zusammenstellbarer Gasentwicklungsapparat, den *Hodges* [2]) vorschlug (Fig. 188). Die Vorrichtung besteht aus zwei gewöhnlichen, aber dickwandigen Erlenmeyerkolben, die mittelst T-Stück und Gummistopfen miteinander verbunden sind. Das obere Gefäß enthält eine paraffingetränkte, durchlöcherte Holz- oder Korkscheibe, auf der das feste, gasentwickelnde Material, z. B. Schwefeleisen, ruht. Der untere Erlenmeyerkolben wird mit der Säure beschickt.

Fig. 189.



Gasentwicklungsapparat nach Ulrich.

Fig. 188.

Gasentwicklungsapparat nach *Hodges* (Kippsystem).

Dem *Joakim*schen Apparate (vgl. Bd. I, S. 224, Fig. 403) sehr ähnliche, aber vor diesem keinerlei Vorzüge bietende Vorrichtungen schlugen *Weinschenk* [3]) und ferner *Southerden* [4]) vor.

β) *Döbereiner-Mohr*sche Apparate (vgl. S. 225—226).

Das gemeinsame Merkmal dieser Art von Gasentwicklungsapparaten ist darin zu sehen, daß der Behälter des gaserzeugenden festen Materials direkt in das Säuregefäß eintaucht. Der Niveauunterschied zwischen festem und flüssigem Material ist auch hier meist variabel.

Einen derartigen Apparat — in Verbindung mit zwei vertikal übereinander angeordneten Waschaufsätzen (vgl. oben, S. 400) — gab z. B. auch *Ulrich* [5]) an (Fig. 189) und ferner *Braun*.[6])

Eine ähnliche Konstruktion empfahl neuerdings wiederum *Steinkopf* [7]) für Azetylenentwicklung. Das Kalziumkarbid wird in einem vertikal verstellbaren Drahtkörbchen untergebracht (Fig. 190).

[1]) *M. J. Stritar*, Neue Laboratoriumsapparate. Chem.-Zeitg. Bd. **33**. S. 264 (1904).

[2]) *E. R. Hodges*, Ein einfacher Schwefelwasserstoffgas-Entwicklungsapparat. Chem. News. Vol. **104**. p. 189 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 645 (1911).

[3]) *A. Weinschenk*, Einfache Form eines Gasentwicklungsgefäßes. Chem.-Zeitg. Bd. 29, S. 766 (1905); Chem. Zentralbl. 1905, Bd. **II**. S. 802.

[4]) *F. Southerden*, Gasgenerator. Chem. News. Vol. **107**. p. 86 (1913); Chem. Zentralblatt. 1913, Bd. I. S. 1377.

[5]) [illegible], Neue Laboratoriumsapparate. Gasentwicklungsapparat mit übereinander geschalteten Trocken- bzw. Absorptionsgefäßen. Chem.-Zeitg. Bd. 28, S. 598 (1904).

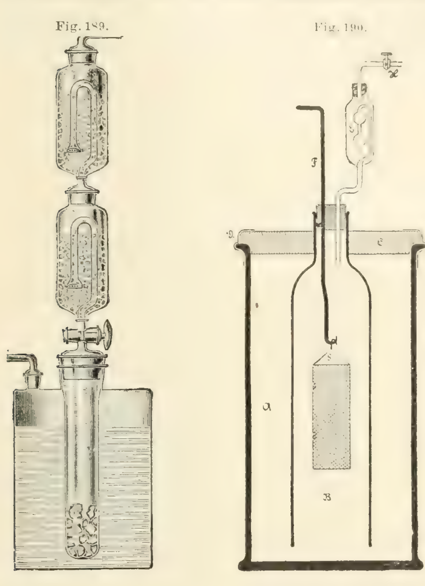
[6]) *M. Braun*, Eine neue Gasentwicklungsflasche. Chem.-Zeitg. Bd. **38**. S. 320 (1914).

[7]) *W. Steinkopf*, Azetylenentwicklungsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **33**. S. 969 (1909).

Als Aufnahmegefäß für das feste Material schlug *Serger*[1]) wiederum von neuem einen Lampenzylinder, *Vernon*[2]) einen Trockenturm nach *Fresenius* vor (Fig. 191). Ähnlich ist auch die von *Oppler*[3]) angegebene, den *Kipp*schen Apparaten angenäherte Konstruktion, die sich leicht mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums zusammenstellen läßt (Fig. 192).

Einen *Döbereiner-Mohr*schen Gasentwicklungsapparat in so großen Abmessungen, daß er 5 *l* Flüssigkeit und mehrere Kilogramm feste Substanz zu fassen vermag, gab *Shedden*[4]) an. Einen ähnlichen, gut durchkonstruierten Apparat schlugen ferner *Brodtmann* und *Rodewald*[5]) vor.

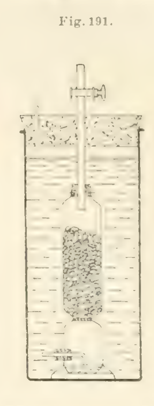
Fig. 189. Fig. 190.



Gasentwicklungsapparat nach *Ulrich*.

Acetylenentwicklungsapparat nach *Steinkopf*.

Fig. 191.



Gasentwicklungsapparat nach *Vernon*.

γ) *Kipp*sche Apparate (vgl. S. 226—227).

Sogenannte „verbesserte" *Kipp*sche Apparate tauchen von Zeit zu Zeit immer wieder auf. Die von *Gutmann*[6]) vorgeschlagenen Verbesse-

[1]) *H. Serger*, Ein einfacher Gaserzeugungsapparat. Pharm.-Zeitg. Bd. **56**, S. 807 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 537 (1911).

[2]) *F. T. Vernon*, Ein einfacher Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat. Chem. News. Vol. **104**, p. 256 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **I**, S. 309.

[3]) *B. Oppler*, Billiger Ersatz des *Kipp*schen Apparates. Chem.-Ztg. Bd. **36**, S. 96 (1912).

[4]) *F. Shedden*, Ein einfacher Gaserzeuger. Journ. Soc. Chem. Ind. Vol. **32**, p. 3 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 337 (1913).

[5]) *Brodtmann* und *Rodewald*, Ein neuer Gasentwicklungsapparat zur dauernden Entnahme auch größerer Gasmengen. Chem.-Zeitg. Bd. **38**, S. 187 (1914).

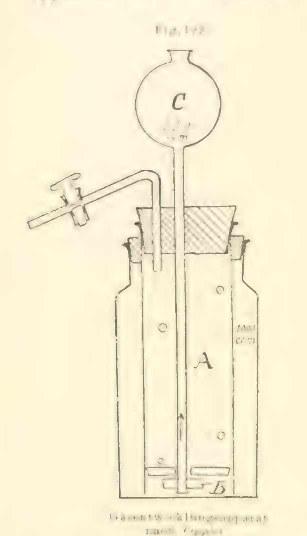
[6]) *L. Gutmann*, Verbesserter *Kipp*scher Apparat. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **23**, S. 728 (1910).

rungen führen die Komplikation herbei, daß zwei weitere Glashähne nötig sind und der Hahn am Gasableitungsrohr als Dreiweghahn ausgebildet werden muß.

Durch Einfachheit zeichnet sich dagegen der Vorschlag von *Michel*[1] aus. Der Schliffteil des Trichterrohres ist hier zu einem Hahnstopfen umgewandelt, so daß der Apparat im übrigen vollkommen ohne Hähne und Schliffe ist (Fig. 193).

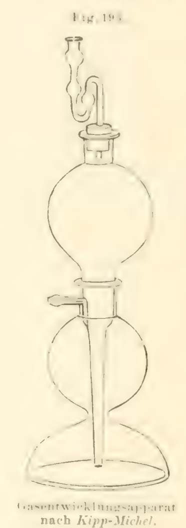
Die von *Mc Dermott*[2] angegebene Modifikation des *Kipp*schen Apparates hat den Vorzug der leichten Zugänglichkeit der inneren Teile.

Fig. 192.



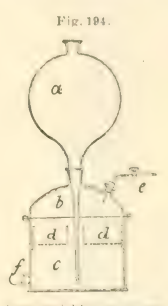
Gasentwicklungsapparat nach [illegible].

Fig. 193.



Gasentwicklungsapparat nach *Kipp-Michel.*

Fig. 194.



Gasentwicklungsapparat nach *Kipp-Mc Dermott.*

Der untere Teil der Vorrichtung besteht aus einem mit Einschnürung versehenen Standzylinder, der mit dem oberen Teil mittelst Schliffes verbunden ist. Auf der Einschnürung des Standzylinders ruht ein ringförmiger Behälter aus Porzellan oder Blei mit siebartig durchlöchertem Boden zur Aufnahme der gasbildenden Substanz (Fig. 194).

Bei dem von *Preuss*[3]) angegebenen *Kipp*schen Apparat ist in die Einfüllöffnung der Mittelkugel ein hohler Hahnstopfen, dessen Inneres zugleich als kleine Waschflasche ausgebildet ist, drehbar eingeschliffen (Fig. 195).

Einen ebenfalls auf dem Prinzip des *Kipp*schen Apparates beruhenden, mit zahlreichen Hähnen und Schliffen versehenen Gasentwicklungs-

[1]) *F. Michel*, Ein neuer Gasentwicklungsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 52 (1911).

[2]) *F. A. Mc Dermott*, Neue Modifikation des *Kipp*schen Apparates. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **1**, p. 811 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 49 (1910).

[3]) *P. Preuss*, Gasentwicklungsapparat. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1131 (1911).

apparat empfahl *Bormann.*[1] Auf seine komplizierte Konstruktion sei hier nicht näher eingegangen.

Die in *Kipp*schen und ähnlichen Apparaten entwickelten Gase sind stets etwas lufthaltig, weil die oberste Kugel mit der Atmosphäre in Verbindung steht und sich die Säure daher mit den Luftgasen sättigt. Handelt es sich also darum, in *Kipp*schen Apparaten luftfreie Gase, z. B. reinen Wasserstoff[2]) oder reines Kohlendioxyd[3]), zu entwickeln, so muß man die Säure auskochen und sie nach dem Einfüllen gegen die Atmosphäre absperren, indem man die Luft aus der obersten Kugel durch das betreffende Gas verdrängt und dieses nach Bedarf ergänzt. Man erreicht dies am einfachsten in der Weise, daß man die oberste Kugel mit einem zweiten *Kipp*schen Apparat, der das gleiche Gas entwickelt, dauernd in Verbindung hält.

Fig. 195.



Gasentwicklungsapparat nach *Kipp* [illegible]

Um den Druck des aus einem *Kipp*schen Apparat entweichenden Gases zu erhöhen, kann man auf den Tubus des Trichterrohres mittelst luftdicht schließenden und eventuell festgeschnürten Stopfens ein langes Steigrohr aufsetzen, das in die Säure eintaucht und am besten — zur Erhöhung der Stabilität — bis in den Trichterstiel hinab reicht. Die Niveaudifferenz zwischen dem Flüssigkeitsspiegel im Steigrohr und im untersten Raum des *Kipp*schen Apparates ist ein Maß für den erzeugten Gasdruck: jedes Meter Flüssigkeitssäule entspricht ungefähr $^1/_{10}$ Atmosphäre Druck. Soll das Gas eine Reihe hintereinander geschalteter Waschflaschen passieren, so addieren sich deren hydrostatische Flüssigkeitsdrucke. Die Flüssigkeitssäule im Apparat muß daher im allgemeinen größer sein als die Summe der einzelnen Säulen in den Waschflaschen, besonders dann, wenn die Waschflüssigkeiten spezifisch viel schwerer sind als die Säure im Apparat.

Soll das entwickelte Gas unter einem höheren Druck entströmen, als dem Druck von etwa $^1/_{10}$—$^2/_{10}$ Atmosphäre entspricht, so wird die geschilderte Einrichtung zu sperrig und unhandlich. Man verfährt dann einfacher so, daß man gasdicht eine mit Quecksilber gefüllte *Welter*sche Sicherheitsröhre (vgl. Bd. I, S. 221 und Fig. 407, S. 227) aufsetzt oder ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Rohr, das in einen hohen, schmalen, mit Quecksilber gefüllten Standzylinder eintaucht. Bei der letzteren Anordnung ist der Druck durch Heben und Senken des Standzylinders in weiten

---

[1]) *K. Bormann,* Neuer Gasentwicklungsapparat. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 52, S. 641 (1912).

[2]) Vgl. z. B.: *M. W. Travers,* Experimentelle Untersuchung von Gasen. Deutsch von *T. Estreicher,* Braunschweig (F. Vieweg & Sohn) 1905, S. 41.

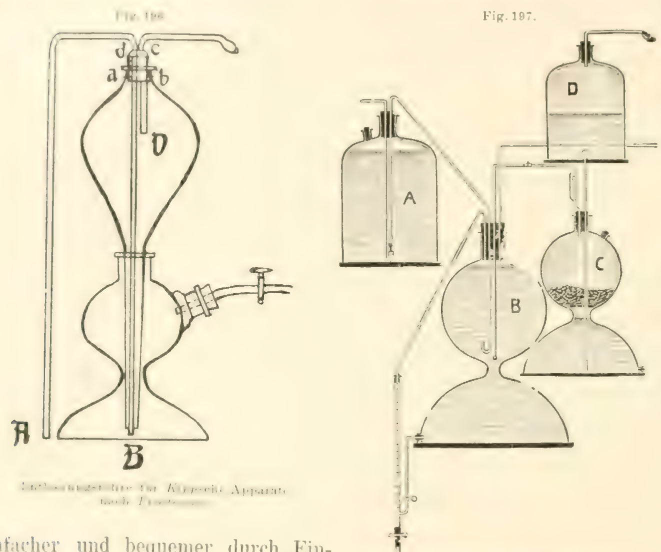
[3]) Siehe z. B.: *A. Thiel* und *E. Caspar,* Über die Temperatur von Kältebädern mit festem Kohlendioxyd. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 86, S. 269 (1914).

Grenzen bequem regulierbar. Eine Quecksilbersäule von 7·6 *cm* Höhe entspricht einem Druck von $^1/_{10}$ Atmosphäre; die Sperrsäule kann bei gleicher Druckwirkung 13·6mal niedriger sein als bei Anwendung von Wasser. —

Zum bequemen Entleeren von *Kipp*schen Apparaten empfahl *Friedmann*[1]) ein Röhrensystem, das mittelst eines einfach durchbohrten Stopfens auf den Apparat luftdicht aufgesetzt wird. Seine Handhabung ist ohne weiteres aus der Abbildung (Fig. 196) verständlich. Eine ähnliche Vorrichtung beschrieb *Lockemann*.[2]) Wendet man *Kipp*sche Apparate mit einem Tubus am untersten Gefäß an, so erreicht man denselben Zweck

Fig. 196.

Fig. 197.



Entleerungsrohr für *Kipp*sche Apparate nach *Friedmann*.

Gasentwicklungsapparat nach *Urbasch*.

einfacher und bequemer durch Einsetzen eines heberartig gebogenen Hahnrohres in diesen Tubus.

Eine praktische Apparatur zur Entwicklung größerer Mengen Schwefelwasserstoffgas nach dem Prinzip des *Kipp*schen Apparates schlug *Urbasch*[3]) vor (Fig. 197). Die Vorrichtung bezweckt insbesondere auch die ständige Bereitstellung von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser ohne

[1]) *A. Friedmann*, Röhre zum Leeren des *Kipp*schen Apparates. Chem.-Zeitg. Bd. 37, S. 929 (1913).

[2]) *G. Lockemann*, Entleerungsvorrichtung für den *Kipp*schen Apparat. Chem.-Zeitg. Bd. 38, S. 222 (1914).

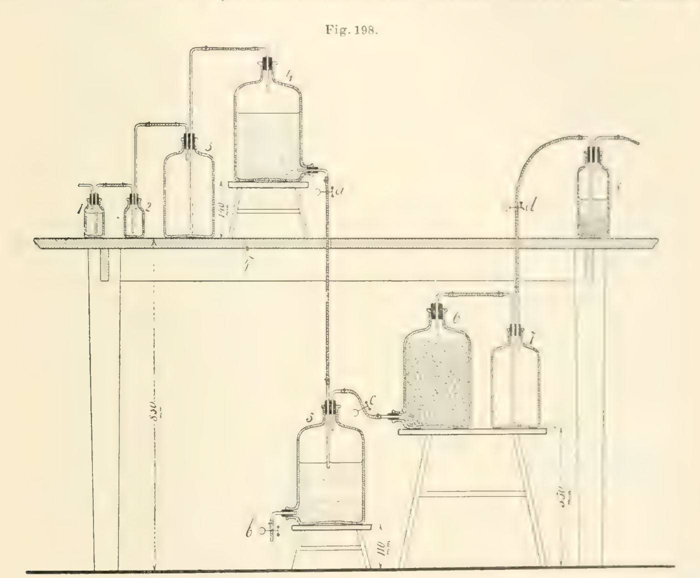
[3]) *St. Urbasch*, Neuer Schwefelwasserstoffapparat. Chem.-Zeitg. Bd. 34, S. 1040 (1910).

Geruchsbelästigung. Prinzipiell gleich ist die von *Purrmann* und *Verbeck*[1] angegebene Vorrichtung, die als Laboratoriums-Zentralapparat speziell für die Entwicklung von Kohlendioxyd konstruiert worden ist (Fig. 198).

δ) *Finkener-Apparate.*

Diese Kategorie von Gasentwicklungsapparaten ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit von der äußeren Atmosphäre abgeschlossen ist und nur durch einen künstlich erzeugten Gasüberdruck zu dem gasentwickelnden festen Material gelangt.

Fig. 198.



Gasentwicklungsapparat nach *Purrmann* und *Verbeck*.

Steht die Flüssigkeit unter gewöhnlichem Luftdruck, so befindet sie sich mit ihrer ganzen Masse unterhalb des festen Materials.

Die Finkener-Apparate haben vor den *Kipp*schen Apparaten den Vorzug langandauernder Wirkung und größerer Sparsamkeit während des Betriebes, da die Säure vollkommen ausgenützt wird.

Man kann nach einem Vorschlage *Wolfs*[2] jeden *Kipp*schen Apparat mühelos so abändern, daß er nach dem *Finkener*schen Prinzip wirkt: Man

[1]) *C. Purrmann* und *P. Verbeck*, Ein praktisch bewährter Laboratoriumsapparat zur Entwicklung von Kohlendioxydgas. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 927 (1911).

[2]) *H. Wolf*, Über eine Modifikation des *Kipp*schen Apparates. Chem.-Zeitg. Bd. 18, S. 486 (1894).

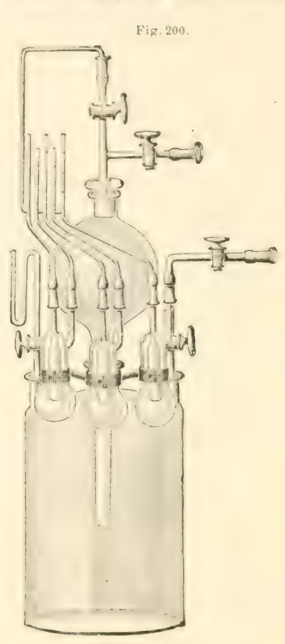
sprengt das lange Stielrohr der oberen Kugel etwa 2—3 Finger breit über der Einschnürung zwischen dem mittleren und unteren Gefäß ab und füllt in diese beiden Gefäße so viel Säure ein, daß das verkürzte Rohr etwa 5 *cm* in sie eintaucht. In die oberste Kugel bringt man eine mehrfach durchlochte Gummischeibe, beschickt sie mit dem festen Entwicklungsmaterial und verschließt sie mit einem Gummistopfen, durch den ein kurzes Hahnrohr führt. In den Tubus der mittleren Kugel setzt man einen doppelt durchbohrten Gummistopfen ein und bringt in ihm ein kurzes

Fig. 199.



[illegible] Gasentwicklungsapparat nach [illegible] System [illegible] Apparates.

Fig. 200.



Gasentwicklungsapparat nach *Finkener.*

Glasrohr mit Hahn und ein kleines Druckmanometer an (Fig. 199). Zur Einleitung der Gasentwicklung öffnet man beide Hähne und bläst in das untere Hahnrohr hinein, bis die im Stielrohr aufsteigende Säure mit der Füllung der obersten Kugel in Berührung gekommen und eine kräftige Gasentwicklung eingetreten ist. Alsdann schließt man beide Hähne, und der Apparat wirkt selbsttätig weiter in derselben Weise wie ein *Kipp*scher Apparat.

Den ursprünglichen *Finkener*-Apparat zeigt Fig. 200. Nach einem Vorschlage *Rothes*[1]) ist es zweckmäßig, den Trichterstiel bis nahe zum Boden hinabreichen zu lassen und in das Rohr dicht unterhalb der Stelle, wo es in die

[1]) Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. *J. Rothe.*

Flüssigkeit eintaucht, ein seitliches Loch einzubohren. Es dringt dann zu dem festen Material stets frische Säure, während sich die verbrauchte, spezifisch schwerere Säure unten im Gefäß ansammelt.

Alle Verbindungen sind durch Glasschliffe hergestellt, welche durch Glasrohrfedern untereinander verbunden sind. Kautschuk oder dgl. ist gänzlich vermieden. Auch die direkt am Apparat montierten drei Waschflaschen sind durch Glasschliffe und vielfach gebogene, dünne, federnde Glasröhren miteinander verbunden, und sämtliche Glasschliffe werden durch kräftige Spiralfedern sicher in ihrer Lage erhalten. Trotz seiner scheinbar erheblichen Kompliziertheit bewährt sich der Apparat, kunstgerecht hergerichtet und beschickt, ganz ausgezeichnet zur Gewinnung völlig reiner Gase, besonders ganz luftfreien Wasserstoffs.

Man verfährt in diesem Falle zweckmäßig folgendermaßen.[1] Die erste Waschflasche beschickt man mit Kalilauge (1 Teil KOH + 2 Teile H_2O), die zweite mit Natriumhydrosulfitlösung[2] (vgl. oben S. 408) und die dritte mit einer konzentrierten Lösung von Phosphorsäure[3] vom spezifischen Gewicht 1·75—1·80.[4]

Den Gasüberdruck erzeugt man einfach so, daß man eine bestimmte Menge Zink in das untere Gefäß hineingibt und alle Hähne schließt. Der sich entwickelnde Wasserstoff komprimiert die Luft, und mit einem Manometer überwacht man den entstehenden Druck. Spült man die Luft mit dem so entwickelten Wasserstoff vollständig aus allen Teilen des Apparates, indem man das Gasgemisch wiederholt absaugt und neue Mengen Wasserstoff sich entwickeln läßt, so erhält man leicht ein so vollkommen reines, luftfreies Gas, wie es mit anderen Gasentwicklungsapparaten, bei denen die Säure immer wieder Luft aus der Atmosphäre aufnimmt, ohne besondere Vorkehrungen (vgl. oben, S. 443) nicht möglich ist.

Für den allgemeinen Laboratoriumsgebrauch haben sich die folgenden Abmessungen der einzelnen Teile eines *Finkener*-Apparates gut bewährt: Inhalt des Säuregefäßes: 5 *l*, Inhalt der Kugel (einschließlich Hals): gegen 1 *l* und über 3 *kg* Stangenzink fassend. Man beschickt das Säuregefäß mit 3·8 *l* verdünnter Salzsäure (3 Vol. Salzsäure 1·12 und 2 Vol. Wasser) und fügt zur Verdrängung der Luft 6·5 *g* Zink (in Form einer Stange) hinzu, sowie zur dauernden Freihaltung der Säure von Sauerstoff einige Kupferdrehspäne.

Unmittelbar nachdem der Apparat in dieser Weise gefüllt ist, evakuiert man die Luft aus dem Säuregefäß und aus der Birne unter Zwischenschaltung eines Manometers bis auf etwa 2 *cm* Quecksilberdruck. Ist der Druck infolge der Wasserstoffentwicklung allmählich wieder auf 1 Atmo-

[1]) Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. *J. Rothe*.

[2]) Vgl. darüber z. B.: *J. Meyer*, Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure. Zeitschrift f. anorg. Chem. Bd. **34**, S. 52 (1903).

[3]) Die Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Trockenmittel ist nicht angängig, da diese durch den Wasserstoff zum Teil zu Schwefeldioxyd reduziert wird.

[4]) Man dampft die käufliche Phosphorsäurelösung in einer Porzellanschale (nicht Platinschale!) bis zu dieser Konzentration ein.

sphäre gestiegen, so evakuiert man von neuem usf., bis man sicher sein kann, alle Luft aus der Apparatur verdrängt zu haben. Am Schluß beträgt dann der Gasüberdruck 11 *cm* Quecksilber = etwa 1·5 *m* Wasserdruck. Die in die Kugel eingebrachte Zinkmenge (3·12 *kg*) genügt für 5malige Erneuerung der Säure und liefert etwa 1000 *l* Gas. —

Nach dem Prinzip des *Finkener*schen Apparates ist auch der von *Wartha* angegebene einfache Gasentwicklungsapparat konstruiert.[1]

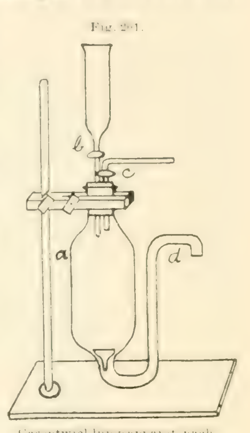
Eine Kombination der Apparate von *Kipp* und *Finkener* empfahl *Marek*.[2]

2. *Apparate zur Gasentwicklung nach dem Tropfsystem.*

(Vgl. Bd. I, S. 250 u. 251.)

Das unterscheidende Merkmal dieser Art Gasentwicklungsapparate besteht darin, daß sich die gesamte Arbeitsflüssigkeit oberhalb des festen Materials befindet. Beim Betriebe tropft und sickert sie langsam durch eine lange Schicht der festen Substanz hindurch und verläßt endlich den Apparat unten in verbrauchtem Zustande meist in Gestalt einer Salzlösung.

Fig. 201.



Gasentwicklungsapparat nach *Hinds* (Tropfsystem).

Derartige Apparate eignen sich in erster Linie für größere Laboratorien als Gasentwickler für den allgemeinen Gebrauch, speziell zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und Säure (vgl. die Apparate von *Ostwald* und *Küster*, Bd. I, S. 251, Fig. 413).

Eine besonders einfache Konstruktion nach diesem Prinzip für kleine Versuche gab *Hinds*[3]) an (Fig. 201). Die verbrauchte Säure fließt durch den Überlaufheber selbsttätig ab.

Von *Gwiggner*[4]) wurde ein ähnlicher Apparat speziell für die Entwicklung von Salzsäuregas aus Chlorammonium und konzentrierter Schwefelsäure konstruiert (Fig. 202). Durch Drehen des etwa 200 *cm³* fassenden Tropftrichters im Schliff kann der Ausfluß der Säure auf immer neue Stellen des Salmiaks geleitet werden.

Für Gasentwicklungen in größerem Maßstabe eignet sich der von *Wartha*[5]) empfohlene Apparat (Fig. 203). Man benützt die beiden unteren

[1]) Vgl. im übrigen: *V. Wartha*, Zwei neue Gasentwicklungsapparate. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 5, S. 561 (1872).

[2]) *J. Marek*, Ein modifizierter *Bormann*scher Gasentwicklungsapparat. Zeitschrift f. analyt. Chem. Bd. 52, S. 419 (1913).

[3]) *J. J. D. Hinds*, Ein einfacher Schwefelwasserstoffapparat. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 33, p. 384 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. 35, Rep. S. 161 (1911).

[4]) *A. Gwiggner*, Apparat zur Entwicklung von trockenem Salzsäuregas. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 13, S. 1308 (1900).

[5]) *V. Wartha*, l. c.

Kugeln eines *Kipp*schen Apparates, setzt oben einen Scheidetrichter auf und verbindet dessen Luftraum durch ein Rohr mit der untersten Kugel. Überschüssig oder nachträglich bei bereits geschlossenem Entnahmehahn entwickeltes Gas drückt einen Teil der Säure durch dieses seitliche Rohr in den Scheidetrichter zurück und sammelt sich in der untersten Kugel, die also gerade so wie beim *Kipp*schen Apparat die Funktion eines Gasometers erfüllt.

Fig. 202.



Gasentwicklungsapparat nach *Grignner*.

Von mehreren Seiten wurde mit Erfolg versucht, den Apparat nach *Ostwald-Küster* ins Handliche, Transportable zu übertragen, so z. B. von *Teclu*[1]) (Fig. 204), *Mc Coy*[2]) (Fig. 205) und von *Sklepinski*[3]) (Fig. 206). Der Apparat

Fig. 203.



Gasentwicklungsapparat nach H

von *Sklepinski* ist der *Teclu*schen Konstruktion sehr ähnlich, zeigt aber gegen diese einige Unterschiede, die ohne Frage ebensoviele Vorzüge bedeuten. Zunächst wird die Säure besser — d. h. sicherer vollständig — ausgenützt, da man sie erst abläßt, wenn sie gar kein Gas mehr entwickelt

---

[1]) *N. Teclu*, Zur Frage der kontinuierlich wirkenden Gasentwickler. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. **33**, S. 441 (1894). — Vgl. auch: *N. Teclu*, Zuschrift an die Redaktion Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1127 (1912) und *R. Kempf*, ebenda, S. 1280.

[2]) *H. Mc Coy*, Ein verbesserter tragbarer Gasentwicklungsapparat. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **37**, S. 2536 (1904).

[3]) *A. M. Sklepinski*, Eine Modifikation des *Ostwald*schen Schwefelwasserstoff-Apparates. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 884 (1912). — *R. Hase, A. M. Sklepinski, N. Teclu*, Zuschriften an die Redaktion. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1127 (1912). — *R. Kempf*, Zuschrift an die Redaktion. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1280 (1912).

Im *Teclu*-Apparat rinnt sie dagegen ohne weiteres durch die Schicht des Materials hindurch. Ist also diese Schicht niedrig geworden oder hat sich ein Kanal gebildet, so fließt die Säure nicht vollkommen ausgenutzt ab. Auch daß im *Teclu*-Apparat die Gasentwicklungsbirne direkt mit dem toten Luftraum des zweitobersten Gefäßes kommuniziert, damit ein Druck auf die zufließende Säure ausgeübt werde, ist — namentlich für Wasserstoffentwicklung — ein Nachteil, den der andere Apparat nicht aufweist. Um den Druck des austretenden Gases in dem Apparat von *Sklepinski* zu erhöhen, braucht man nur ein Steigrohr von passender Länge auf die

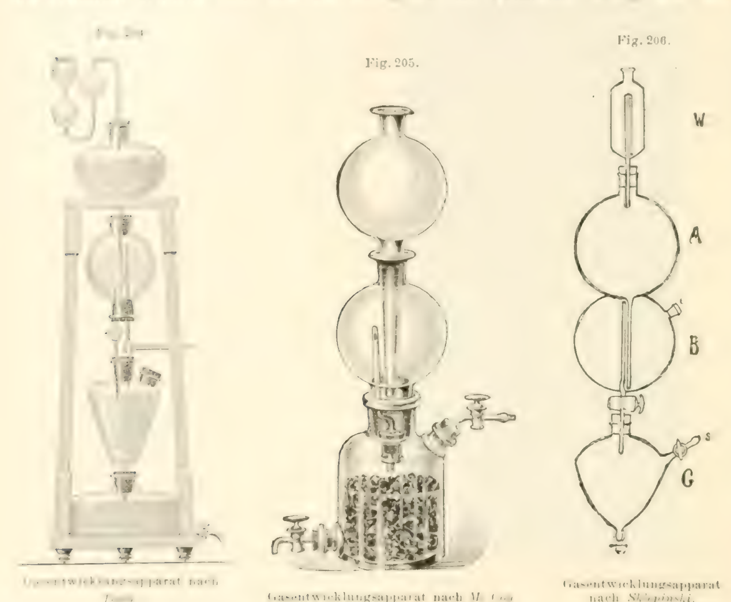


Fig. 204. Gasentwicklungsapparat nach *Teclu*.

Fig. 205. Gasentwicklungsapparat nach [illegible]

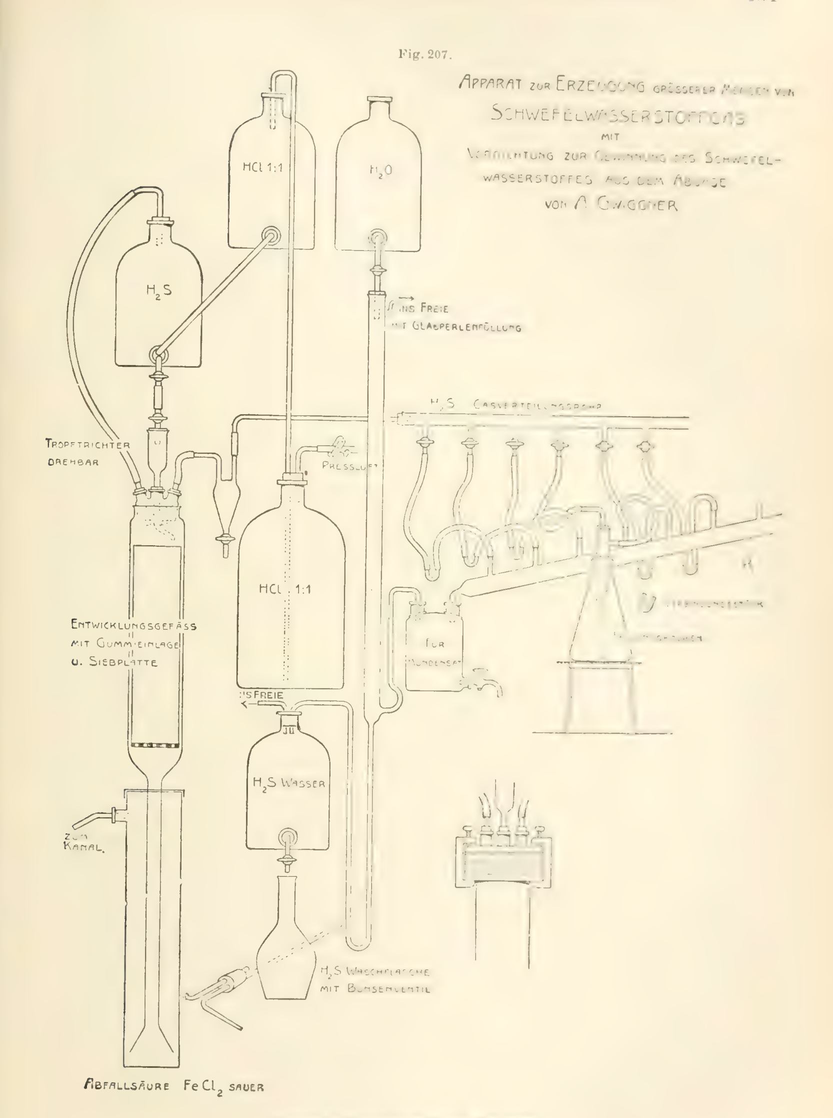
Fig. 206. Gasentwicklungsapparat nach *Sklepinski*.

oberste Kugel luftdicht aufzusetzen und es mit Säure zu füllen (vgl. oben, S. 443).

Eine praktische Apparatur zur Entwicklung größerer Mengen Schwefelwasserstoff nach dem Tropfsystem beschrieb *Gwiggner* [1] (Fig. 207). Das aus den Fällungsgefäßen entweichende überschüssige Gas wird hier in einem wasserberieselten, 70 *cm* langen, mit Glasperlen gefüllten, oben mit einem Winkelrohrstutzen als Abzug in den Kamin versehenen Glasrohr

[1] J. *Gwiggner*, Apparat zur Entwicklung größerer Mengen von Schwefelwasserstoffgas und teilweisen Gewinnung des Gases aus den Abgasen der Fällungen. Österr. Chem.-Ztg. Bd. 14, S. 141 (1911) und Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 891 (1911).

Fig. 207.



Gasentwicklungsapparat nach [illegible]

für die Gewinnung von stets gebrauchsfertigem Schwefelwasserstoffwasser nutzbar gemacht.

Eine dem *Ostwald-Köster*schen Apparat außerordentlich ähnliche Vorrichtung zur Entwicklung von Gasen in größerem Maßstabe, z. B. von Wasserstoff, schlug ferner *Naundorf*[1]) vor.

5. *Apparate zur Gasentwicklung nach der Einwurfmethode.*
(Vgl. Bd. I, S. 273.)

Alle bisher in diesem Abschnitt beschriebenen Gasentwicklungsapparate haben die gemeinsame Funktionsweise, daß während des Betriebes das feste Material an seiner Stelle bleibt und die Flüssigkeit zu ihm hinwandert, sei es von unten her infolge eines Flüssigkeits- oder Gasdrucks, sei es von oben her hinabfallend gemäß der Schwerkraft.

In manchen Fällen ist es nun vorteilhafter, umgekehrt zu verfahren und die feste Substanz in die ruhende Flüssigkeit einzutragen. Diese „Einwurfmethode" ist namentlich bei der Entwicklung von Azetylen aus Kalziumkarbid am Platze, da sich grobe Stücke Karbid bei der Reaktion mit Wasser leicht mit einer Schicht Kalkhydrat überziehen, welche die weitere Einwirkung des Wassers hindert.

Ferner eignen sich die gewöhnlichen Gasentwicklungsapparate, z. B. ein *Kipp*scher Apparat, auch deshalb nicht zur Entwicklung von Azetylen, weil diese Apparate durch die große Reaktionswärme leicht zum Springen gebracht werden. Diese Gefahr ist bei den Einwurfapparaten infolge des großen Überschusses an Wasser nicht vorhanden.[2])

Eine besonders einfache Konstruktion eines derartigen Apparates stammt von *Küspert*[3]) (Fig. 208). Der Boden der Flasche ist kegelförmig nach innen eingestülpt, damit das Karbid von dem Einwurfrohr weggeleitet und das Entweichen von Gasblasen aus diesem vermieden wird. Das etwa 2 *cm* weite Rohr funktioniert bei entsprechender Länge (etwa 40 *cm*) zugleich als Sicherheitsrohr. Man läßt sein unteres Ende nur wenig in das Wasser eintauchen; bei verhindertem Gasabfluß steigt dann das Wasser darin empor, und der Gasüberschuß entweicht schließlich, ohne daß Luft von außen eindringt.

Der Einwurfapparat von *Kühnlenz*[4]) (Fig. 209) besteht aus einer dreihalsigen *Woulf*schen Flasche mit einem Ablaßhahn am Boden. Eigenartig ist der weitgebohrte Hahn am mittleren Kopftubus; er ist in jeder Stellung geschlossen; indem man seine weite Höhlung ganz mit Karbid anfüllt und ihn dann um 180° dreht, trägt man unter Luftabschluß und

---

[1]) A. *Naundorf*, Gasentwicklungsapparat. Stahl und Eisen. Bd. **29**. S. 1445 (1909).

[2]) Vgl.: *H. Biltz*, Dijodazetylen und Tetrajodäthylen. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **30**. S. 1207 (1897).

[3]) *F. Küspert*, Einwurfapparat zur Azetylendarstellung. Chem. Zentralbl. 1905, Bd. I, S. [illegible]

[4]) *F. A. Kühnlenz*, Gasentwickler mit Materialzuführung unter Luftabschluß, insbesondere für Azetylen. Chem.-Zeitg. Bd. **22**. S. 603 (1898).

ohne Gasverlust neues Material in den Apparat ein, ohne die Gasentwicklung unterbrechen zu müssen. Man beschickt die Flasche etwa bis zur Hälfte mit Kochsalzlösung. Den Kalkschlamm läßt man von Zeit zu Zeit durch den Bodentubus ab.

Sehr praktisch ist auch der von *Étard* [1]) angegebene Einwurfapparat (Fig. 210), der speziell für die Darstellung von Jodwasserstoff (siehe unten, S. 470) konstruiert worden ist. In dem großen, 2—3 *l* fassenden Rundkolben befindet sich eine reichliche Menge roter Phosphor und Wasser, in dem kleinen Rundkolben das gepulverte Jod (ca. 1 *kg*). Indem man das letztere Gefäß in die punktiert gezeichnete Stellung empordreht und es nötigenfalls leise klopft, kann man beliebige Mengen Jod in das Reaktionsgemisch eintragen, ohne daß Luft in die Apparatur gelangt.

Fig. 208.

Gasentwicklungsapparat nach *Kaspert* (Einwurfmethode).

Fig. 209.

Gasentwicklungsapparat nach *K*[illegible] (Einwurfsystem).

Fig. 210.

Apparat zur Entwicklung von Jodwasserstoffgas nach Étard (Gasentwicklungsapparat nach dem Einwurfsystem).

b) Gasentwicklung durch die Einwirkung von Flüssigkeiten auf Flüssigkeiten.

(Vgl. S. 227—229.)

Zur Gewinnung ganz reinen Kohlendioxyds entwickelten *Thiel* und *Caspar* [2]) das Gas durch Vermischen einer wässerigen Kaliumkarbonatlösung mit Salzsäure. Beide Lösungen, die 7·8-norm. waren und somit eine nahezu gesättigte Chlorkaliumlösung ergaben, wurden vor dem Einfüllen in die mit Bodentubus versehenen Vorratsflaschen ausgekocht und in diesen unter Kohlendioxyd, das von einem *Kipp*schen Apparat oder auch von einer Bombe mit Reduzierventil geliefert wurde, aufbewahrt. Zur Entwicklung von Kohlendioxyd wurden die beiden Flüssigkeiten durch Hahn-

[1]) *A. Étard*, Darstellung der Jodwasserstoffsäure. Bull. Soc. chim. de Paris. T. 49. p. 742 (1888); Chem. Zentralbl. 1888, S. 820.

[2]) *A. Thiel* und *E. Caspar*, Über die Temperatur von Kältebädern mit festem Kohlendioxyd. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **86**, S. 268 (1914).

röhrchen gleichzeitig in eine doppelhalsige und mit Bodentubus versehene *Woulf*sche Flasche geleitet.

II. Spezielle chemische Methodik der Gasentwicklung.

(Vgl. Bd. I, S. 230—271.)

a) Die Darstellung gasförmiger Elemente.

(Vgl. Bd. I, S. 230—250.)

α) *Wasserstoff.*[1])

(Vgl. S. 230—234.)

Der käufliche komprimierte Wasserstoff enthält stets noch etwas Stickstoff und Sauerstoff. *Caro* und *Schück*[2]) gaben als Zusammensetzung elektrolytisch hergestellten und in Stahlflaschen auf 150—170 Atmosphären komprimierten Wasserstoffes zweier verschiedener Firmen die folgenden Durchschnittswerte an:

Wasserstoff der Firma A: 98·5% H; 1·23% N; 0·27% O.
" " " B: 99·01% ": 0·70% ": 0·28% "

Um sich vor Explosionen von Bombenwasserstoff infolge beigemengter Luft[3]) (vergl. S. 438) zu sichern, empfahl *Lelarge*[4]), vor der Druckprobenahme des Gases aus der Bombe seine Dichte zu messen. Im Handel vorkommender Wasserstoff, der über 0·170 *kg* wiegt, ist wegen Verdachts starker Luftbeimischung zurückzuweisen; besonders elektrolytisch gewonnener Wasserstoff mit mehr als 4% Sauerstoff (Dichte etwa 0·143) ist zu verwerfen.

Die Explosionsgrenzen von Wasserstoffgemischen bestimmte *Perman*[5]) von neuem.

Von den zahlreichen neueren Methoden der Wasserstoffgewinnung seien die folgenden kurz erwähnt.

Elementares Silizium, das jetzt wohlfeil im Handel ist (etwa 70 Pfg. pro Kilogramm), löst sich nach den Beobachtungen von *Moissan* und *Siemens*[6]) beim Erhitzen in einer wässerigen Lösung von Ätzkali unter Entwicklung von Wasserstoff. Die Reaktion verläuft theoretisch nach der folgenden Gleichung:

$$Si + 2 NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2 H_2.$$

[1]) Siehe auch z. B.: *A. Sander*, Neuere Verfahren zur Wasserstoffgewinnung. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **25**, S. 2401 (1912).

[2]) *N. Caro* und *B. Schück*, Untersuchungen über die Veränderung von Wasserstoff in Gasballons. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 405 (1911).

[3]) Siehe z. B.: Explodierender Wasserstoff. Zeitschr. f. ges. Kohlens.-Ind. Bd. **19**, S. 977 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **38**, Rep. S. 144 (1914).

[4]) *Lelarge*, Über die Explosionsursache einer Bombe mit einem Luft-Wasserstoff-Gemisch. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 41 (1913). — Vgl. auch: Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **155**, p. 914 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 77.

[5]) *E. P. Perman*, Journ. Gaslighting 1911, p. 25; vgl.: *Th. Rosenthal*, Die Braunkohlenteerindustrie in den Jahren 1910—1912. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1594 (1913).

[6]) *H. Moissan* und *F. Siemens*, Einwirkung von Silizium auf Wasser unterhalb 100°. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **37**, S. 2395 (1904).

jedoch wird mehr Wasserstoff frei, als der Bildung des Salzes Na_2SiO_3 entspricht. Besonders glatt verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Ätzkalk.[1]) Zur Entwicklung von Wasserstoff im größeren Maßstabe erhitzt man z. B. 2·4 *kg* Ätznatron und 30 *kg* Wasser und trägt darauf allmählich unter Umrühren eine innige Mischung von 2·25 *kg* Silizium und 400 *kg* Kalkhydrat ein.

Nach *Jaubert*[2]) eignen sich auch Ferrosilizium und andere Ferrolegierungen, z. B. des Aluminiums, Mangans und Kalziums, zur Entwicklung von Wasserstoff. Diese Legierungen reagieren bei hoher Temperatur mit Wasserdampf nach der folgenden Gleichung:

$$3\,FeSi_6 + 40\,H_2O = Fe_3O_4 + 18\,SiO_2 + 40\,H_2.$$

Auch auf trockenem Wege kann man mit Hilfe von Siliziumlegierungen Wasserstoff darstellen. Im Handel befindet sich ein ebenfalls von *Jaubert*[3]) erfundenes Präparat „Hydrogenit“[4]), das aus einem trockenen Gemisch von gepulvertem Natronkalk und Ferrosilizium besteht. Die Masse, die das Aussehen eines feinen grauen Sandes hat, ist entzündbar und gibt, während sie abbrennt, den gesamten in ihr enthaltenen Wasserstoff ab, gemäß der folgenden Gleichung:

$$Si + Ca(OH)_2,\ 2\,NaOH = CaO,\ Na_2SiO_3 + 2\,H_2.$$

Aus 1 *kg* Hydrogenit erhält man 270—370 *l* Wasserstoff. Eine 50 *kg* Hydrogenit enthaltende Büchse brennt in 10 Minuten ab, indem sich die Masse wie Zunder in Asche verwandelt und gleichzeitig 16 m^3 Wasserstoff entweichen. Nach der Deutschen Patentschrift gibt man dem Reaktionsgemisch am besten die folgende Zusammensetzung[5]):

Ferrosilizium (90—95% Si)	2500 *g*
Ätznatron, gepulvert	6000 „
Kalkhydrat, gepulvert	2000 „

Die Gewinnung von Wasserstoff durch Erhitzen eines Gemisches von Kalziumhydrid und leicht Wasser abgebenden Stoffen (z. B. dem natür-

---

[1]) Konsortium für elektrochem. Industrie, Nürnberg. Erzeugung von Wasserstoff durch Einwirkenlassen von Alkalilauge auf Silizium. D. R.-P. Nr. 216.768; Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 646 (1909). — Dieselben, Entwicklung von Wasserstoffgas aus Silizium und Ätzalkalilösung. D. R.-P. Nr. 241.669; Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 106 (1912). — Vgl. auch: *W. O. Herrmann*, Die Fortschritte der Elektrochemie in den letzten 6 Jahren. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 750 (1913).

[2]) *G. F. Jaubert*, Erzeugung von Wasserstoff. Engl. Pat. 5005 1912; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 528 (1913).

[3]) *G. F. Jaubert*, Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Wasserstoff auf trockenem Wege und durch Verbrennung. Franz. Pat. 422.296; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 249 (1911).

[4]) Nicht zu verwechseln mit dem bereits erwähnten, von *Mauricheau-Beaupré* angegebenen Präparat gleichen Namens, das in der Hauptsache aus Aluminiumpulver (neben Zyankalium und Quecksilberchlorid) besteht. Vgl. dieses Handb. Bd. **I**, S. 234. — Siehe ferner: Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Verbesserte Methode zur Gewinnung von reinem Wasserstoff. Engl. Pat. 3188; Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 195 (1910).

[5]) Vgl.: *A. Sander*, Die Wasserstoffgewinnung auf trockenem Wege. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1273 (1911).

lichen Gips[1]), sowie die Darstellung des Gases aus Eisen und Wasserdampf[2]) sei hier nur erwähnt. Auch bezüglich zahlreicher anderer Methoden der Wasserstoffdarstellung sei auf die Originalliteratur verwiesen, da die meisten Verfahren nur technisches Interesse besitzen.[3])

Entwickelt man Wasserstoff elektrolytisch, so enthält er gewöhnlich als Beimengung etwas Sauerstoff, der durch Diffusion oder Konvektion von der anderen Elektrode hinüber in den Kathodenraum gelangt ist. Um dies zu vermeiden, schlug *Gaede*[4]) ein U-förmiges Elektrolysiergefäß mit drei Elektroden vor. Die dritte Elektrode befindet sich in dem einen Schenkel am unteren Ende und ist mit der im anderen Ende des Schenkels befindlichen Elektrode durch einen Widerstand verbunden. Wird an diesen beiden Elektroden Wasserstoff entwickelt, so spült der an der dritten Elektrode gebildete Wasserstoff den durch die Lösung diffundierenden Sauerstoff aus und verhindert also seinen Zutritt zur anderen Kathode.

Nach *Curie* und *Debierne*[5]) erhält man vollkommen reinen Wasserstoff, wenn man das mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln gereinigte und getrocknete Gas noch durch ein im elektrischen Ofen sehr hoch erhitztes Platinrohr leitet. Ohne diese Maßregel greift der Wasserstoff Radiumamalgam und Radium an.

Einen Wasserstoffentwickler für den Arsennachweis nach der Methode von *Marsh* gaben *Jadin* und *Astruc*[6]) an. Man erhält nach diesem Verfahren — ebenso wie mit Hilfe des *Finkener*-Apparates (siehe oben, S. 445) oder eines *Kipp*schen Apparates, dessen Säure sich unter einer Schutzatmosphäre von Wasserstoff befindet (siehe oben, S. 443) — einen reinen, vollkommen luftfreien Wasserstoff.

Bezüglich des von *Collins*[7]) konstruierten praktischen Apparates zur Wasserstoffentwicklung unter konstantem Druck sei auf die Originalabhandlung verwiesen. —

[1]) *M. Bamberger*, *Fr. Böck* und *Fr. Wanz*, Entwicklung von Sauerstoff oder Wasserstoff aus Alkalisuperoxyden oder Kalziumhydrid. D. R.-P. 218.257; Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 105 (1910).

[2]) Internat. Wasserstoff-Akt.-Ges. Frankfurt a. M. Gewinnung von Wasserstoff. Franz. Pat. 405.290; Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 59 (1910). — Dieselbe, Darstellung von Wasserstoff. D. R.-P. 22[illegible].889; Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 195 (1910).

[3]) Siehe z. B.: *C. Graebe*, Über die Darstellung von Ballongas. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 143 (1911). — *Nass*, Über Ballonfüllgase. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 166 (1911). — *A. Sander*, l. c. — Derselbe, Neuere Verfahren zur Wasserstoffgewinnung. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 657 (1912).

[4]) *W. Gaede*, Die äußere Reibung der Gase. Annal. d. Physik. [4], Bd. **41**, S. 289 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 333.

[5]) Frau *P. Curie* und *A. Debierne*, Über das metallische Radium. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 969 (1910).

[6]) *F. Jadin* und *A. Astruc*, Wasserstoffentwickler zum Arsennachweis nach der Methode von *Marsh*. Journ. Pharm. Chim. [7], T. 5, p. 233 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 289 (1912).

[7]) *S. H. Collins*, Ein Apparat zur Wasserstoffentwicklung unter konstantem Druck mit Wasserverschluß. Chem. News. Vol. **105**, p. 217 (1912); Chem. Zentralblatt. 1912, Bd. II, S. 222.

Ein überaus scharfes Verfahren für den qualitativen Nachweis von Wasserstoff gab *Zenghelis* [1]) an. Die Methode gründet sich auf die Okklusion von Wasserstoff durch Palladium und die unter Blaufärbung erfolgende Reduzierbarkeit einer Natriummolybdatlösung durch das mit dem Gas beladene Metall. Selbst 0·00001 *g* Wasserstoff ruft noch eine erkennbare Hellblaufärbung der Versuchsflüssigkeit hervor.

Genaue Bestimmungen der Löslichkeit von Wasserstoff in Platin liegen von *Sieverts* und *Jurisch* [2]) vor.

Über das *Paal-Hartmann*sche Verfahren zur gasvolumetrischen Bestimmung des Wasserstoffes durch katalytische Absorption siehe oben in dem Abschnitt: „Absorptionsmittel“ S. 406.

3) *Sauerstoff.*

(Vgl. S. 234—239.)

Die Reinheit flüssigen Sauerstoffes läßt sich mit Hilfe des Aräometers ermitteln.[3]) Reiner, flüssiger Sauerstoff hat beim Siedepunkt (— 182·5°) das spezifische Gewicht 1·124 [4]) (Wasser = 1).

Technischer Sauerstoff ist oft sehr unrein. Nach *Stevenson* und *Baskerville* [5]) enthalten manche Handelssorten, die als rein verkauft werden, nur 93·5—99·7% Sauerstoff. Der Wassergehalt schwankte zwischen 0·15 bis 5·0%; der Höchstgehalt an Kohlendioxyd betrug 0·11%; 0·14% Wasserstoff sowie etwas Stickstoff wurden im elektrolytisch gewonnenen Sauerstoff gefunden.

Morey [6]) stellte fest, daß aus flüssiger Luft gewonnener Sauerstoff, der von der „Linde-Gesellschaft“ geliefert worden war, 96·9% Sauerstoff, 2·8% Argon und 0·3% Stickstoff enthielt. Der große Argongehalt läßt sich nach *Claude* [7]) darauf zurückführen, daß die Flüchtigkeit des Argons der des Sauerstoffes näherkommt als der des Stickstoffes.

---

[1]) *C. Zenghelis*, Eine empfindliche Reaktion auf Wasserstoff. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. **49**, S. 729 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 629 (1910). — Vgl. auch: *A. Gutbier*, Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie der Metalloide im zweiten Halbjahr 1910. Chem. Zeitg. Bd. **35**, S. 229 (1911).

[2]) *A. Sieverts* und *E. Jurisch*, Platin, Rhodium und Wasserstoff. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Bd. **45**, S. 221 (1912).

[3]) Vgl.: *H. Erdmann*, Über die technische Verwendbarkeit des flüssigen Sauerstoffes. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 1316 (1909).

[4]) *J. Dewar*, Dichten von festem Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff. Proc. Royal Soc. London. Vol. **73**, p. 251 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, Bd. **I**, S. 1320.

[5]) *R. Stevenson* und *Ch. Baskerville*, Untersuchung von technischem Sauerstoff. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 464 (1911). — Vgl. auch: Dieselben, Die Chemie der Anästhetika. II. Prüfung von Handelssauerstoff. Journ. of Ind. and Engin. Chem. Vol. **3**, p. 471 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, Bd. **II**, S. 1492.

[6]) *W. Morey*, Das Vorkommen von Argon in aus flüssiger Luft hergestelltem käuflichen Sauerstoff. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **34**, p. 491 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 390 (1912).

[7]) *G. Claude*, Über die Darstellung des Argons. Compt. rend. de l'Académie des sciences. T. **151**, p. 752 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, Bd. **I**, S. 6.

Verwendet man den komprimierten Sauerstoff des Handels für die Elementaranalyse, so ist auf jeden Fall eine Prüfung des Gases durch einen blinden Versuch geraten. Man wird hierbei häufig eine nicht unbeträchtliche Gewichtszunahme des Kaliapparates feststellen können.

Bei Drucken unter 1 *mm* Quecksilberdruck wird nach *Dewar*[1]) flüssiger Sauerstoff infolge der großen Verdunstungskälte fest, bei 1·15 *mm* entsteht nach 20 Minuten eine durchsichtige Gallerte. Eine Erstarrungspunktbestimmung ergab 54° abs. Temperatur. —

Wie schon *Natterer*[2]) festgestellt hatte, kann beim Verdichten von Sauerstoff organische Substanz, z. B. das geölte Ventilleder der Kompressionsmaschine, Feuer fangen.[3]) (Vgl. im übrigen oben S. 438 u. 439.)

Um die bereits erwähnte Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat, das beim Erhitzen auf 350—370° Sauerstoff abgibt, ruhig und gleichmäßig zu gestalten, setzt man meist Braunstein, am besten auch noch Kochsalz zu. Nach *Neumark*[4]) mischt man zweckmäßig 2 Teile Chlorat mit 2 Teilen Kochsalz und 3 Teilen Eisenoxyd oder 12 Teile Chlorat mit 6 Teilen Salz und 1 Teil Mangandioxyd. Der entwickelte Sauerstoff wird mit Wasser und Natronlauge gewaschen.

Am bequemsten zur Sauerstoffentwicklung dürften die Methoden sein, die vom Natriumsuperoxyd als Sauerstoffquelle ausgehen. Eine Reihe derartiger Verfahren sind bereits erwähnt worden (vgl. Bd. I, S. 237—239). Um das pulverförmige Natriumsuperoxyd von dem in ihm enthaltenen und seine Wirksamkeit herabsetzenden Kohlendioxyd zu befreien und es gleichzeitig in eine für die Sauerstoffentwicklung geeignetere Form[5]) zu bringen, unterwirft man es der Heizwirkung des elektrischen Stromes. Man steigert die Hitze nur so hoch, daß alles Kohlendioxyd, aber noch kein Sauerstoff entweicht. Die geschmolzene Masse wird in Brikettformen ausgegossen und kommt unter dem Namen **Oxon** in den Handel.[6])

Eine besonders ruhige Gasentwicklung erhält man, wenn man das Natriumsuperoxyd nicht direkt mit Wasser zusammenbringt, sondern mit festen Substanzen, die beim Erhitzen chemisch oder physikalisch gebun-

[1]) *J. Dewar*, Die Darstellung festen Sauerstoffes durch Verdampfung des flüssigen. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 113 (1912).

[2]) *J. Natterer*, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Wien. Bd. **6**, S. 569 (1851) und Bd. **21**, S. 201 (1854).

[3]) Siehe z. B.: *W. Bramkamp*, Einiges über die Unfallgefahr von komprimiertem Sauerstoff und Wasserstoff. Die chem. Industrie. Bd. **35**, S. 536 (1912) u. Bayer. Ind.- u. Gewerbeblatt 1913, S. 511; Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 666 (1912). — *A. B.*, Zur Kenntnis der Unfallgefahr bei komprimiertem Sauerstoff. Österr. Chem.-Zeitg. Bd. **16**, S. 54 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 179 (1913).

[4]) *A. S. Neumark*, Die Herstellung von Sauerstoff an der Verbrauchsstelle. Metall and Chem. Eng. Vol. **9**, p. 641 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 94 (1912).

[5]) Vgl.: *H. Foersterling* und *H. Philipp*, Verfahren zur Herstellung eines bei Berührung mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, in ruhiger Weise Sauerstoff entwickelnden Präparates aus Alkalisuperoxyd. D. R.-P. 193.560; Chem. Zentralbl. 1908, Bd. **I**, S. 907.

[6]) *D. E. Parker*, Behandlung von Natriumsuperoxyd. V. St. Amer.-Pat. 935.542; Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 562 (1909).

denes Wasser abgeben, z. B. mit Gips, Natriumbikarbonat, Natronkalk oder Borsäure[1], und das Gemisch dann schwach erwärmt. Das Verfahren unterscheidet sich im Prinzipe offenbar nicht im mindesten von demjenigen, das bereits früher *Turner* angab (vgl. Bd. I, S. 238).

Wohl auf Grund der von *Kempf* und *Oehler*[2] aufgefundenen Reaktion zwischen Ammoniumpersulfat und Natriumsuperoxyd empfahl *Helbig*[3] zur Gewinnung von Sauerstoff unter anderem ein Gemisch von Kaliumpersulfat und Natriumsuperoxyd. Die Reaktion des trockenen Gemenges kann durch Anzünden mit einem Streichholz oder durch Aufträufeln von etwas Wasser in Gang gesetzt werden und pflanzt sich dann von selbst durch die ganze Masse fort. Sie verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$K_2 S_2 O_8 + Na_2 O_2 = Na_2 SO_4 + K_2 SO_4 + O_2.$$

Sauerstoff entsteht auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf geglühte Permanganate, z. B. des Kaliums, Natriums und Baryums. Am besten verwendet man ein Gemisch aller drei Permanganate, wobei das Kaliumsalz im Überschuß sein muß.[4] —

Eine Vorrichtung, die selbsttätig den Sauerstoffgehalt der Luft anzeigt, gab *Calafat y Leon*[5] an: Die zu prüfende Luft läßt man eine Platinschwammlampe durchstreichen, die sie, mit Methylalkoholdämpfen gesättigt, zum mehr oder minder heftigen Glühen bringt. Die durch ein Pyrometer gemessene Verbrennungstemperatur ist ein Maß für den Sauerstoffgehalt der Luft. — Ein außerordentlich scharfes Verfahren zum Nachweis elementaren Sauerstoffs arbeiteten *Binder* und *Weinland*[6] aus.

Carlson[7] stellte eine aus den Prinzipien der Thermodynamik abgeleitete Formel auf, welche gestattet, die Löslichkeit von Luftsauerstoff in Wasser für verschiedene Temperaturen und Drucke zu berechnen.

Über Absorptionsmittel für Sauerstoff siehe oben (S. 408).

---

[1]) *M. Bamberger, Fr. Böck* und *Fr. Wanz*, Entwicklung von Sauerstoff oder Wasserstoff aus Alkalisuperoxyden oder Kalziumhydrid. D. R. P. 218 257; Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 105 (1910).

[2]) *R. Kempf* und *Ed. Oehler*, Über eine Reaktion zwischen Ammoniumpersulfat und Natriumsuperoxyd. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Bd. **41**, S. 2576 (1908).

[3]) *D. Helbig*, Darstellung von Sauerstoff aus Gemischen von Salzen der Überschwefelsäure, besonders Persulfaten des Kaliums und Natriums mit Oxyden oder Superoxyden, besonders der Alkali- und Erdalkalimetalle oder mit den Hydraten dieser Stoffe. D. R.-P. 244.839; Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 216 (1912).

[4]) *A. Gutensohn*, Erzeugung von Sauerstoff. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 528 (1913).

[5]) *J. Calafat y Leon*, Vorrichtung zum Anzeigen des Sauerstoffgehaltes der Luft. Franz. Pat. 454.109; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 631 (1913).

[6]) *K. Binder* und *R. F. Weinland*, Über eine neue scharfe Reaktion auf elementaren Sauerstoff. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **46**, S. 255 (1913).

[7]) *T. Carlson*, Über die Löslichkeit des Luftsauerstoffes in Wasser. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **26**, S. 713 (1913).

γ) *Ozon.*

(Vgl. S. 239—244.)

Nicht nur durch Zufuhr von elektrischer Energie oder von Wärme kann Sauerstoff in Ozon umgewandelt werden, sondern auch durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.[1]) Diese Umwandlung von Sauerstoff in Ozon durch die kurzwellige strahlende Energie ist ebenfalls eine umkehrbare Reaktion, und zwar leitete *Warburg*[2]) auf thermodynamischem Wege ab, daß bei der Gleichgewichtskonzentration, die der Temperatur der auffallenden Strahlung entspricht, der photochemische Prozeß zum Stillstand kommen muß. Bei der thermischen Ozonisierung des Sauerstoffes ist das Gleichgewicht bei 4000° mit 2·2 Volumprozent erreicht. Die Ozonisierung des Sauerstoffes durch Bestrahlung geht bis zu einer Ozonkonzentration von etwa 2 Volumprozent, von da ab wirkt die Bestrahlung wieder zersetzend.

Van Aubel[3]) stellte ebenfalls fest, daß bei der Bestrahlung von Luft sowie destilliertem Wasser, Olivenöl und Handelspetroleum mit dem Licht einer Quecksilberdampf-Quarzlampe Ozon entsteht.[4]) —

Größere Mengen hochprozentigen Ozons erzeugt man sowohl im Laboratorium wie in der Technik am zweckmäßigsten auf elektrischem Wege, und zwar mit Hilfe *Siemens*scher oder *Berthelot*scher Ozonröhren.[5]) Nach *Warburg*, *Harries*[6]) u. A. arbeitet man am rationellsten unter folgenden Bedingungen. Man wendet einen Wechselstrom von hoher Frequenz und einer nicht zu hohen Spannung an. Bewährt hat sich z. B. ein Wechselstrom mit 100 Perioden in der Sekunde und einer Spannung von 7400 Volt.[7]) Bei Anwendung von reinem Sauerstoff und eines

[1]) Siehe z. B.: *H. Henriet* und *M. Bouyssy*, Über den Ursprung des atmosphärischen Ozons und über die Gründe der Schwankungen der Kohlensäure der Luft. Compt. rend. de l'Acad. des sciences, T. **146**, p. 977 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, Bd. **II**, S. 93.

[2]) *E. Warburg*, Zur thermodynamischen Behandlung photochemischer Wirkungen. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 1324 (1909).

[3]) *E. v. Aubel*, Über die Erzeugung von Ozon unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 1324 (1909) und Bd. **34**, S. 107 (1910). — Vgl. auch: *R. D. Small*, Ozon. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1272 (1910).

[4]) Siehe aber auch: *C. Harries*, Über Bildung des Ozons. Zeitschr. f. Elektrochemie. Bd. **17**, S. 629 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 586 (1911).

[5]) Die sog. *Berthelot*schen Ozonröhren rühren in Wirklichkeit von *H. Kolbe* her; vgl.: *O. Hauser* und *H. Herzfeld*, Zum Nachweis des Methans. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **45**, S. 3515 (1912).

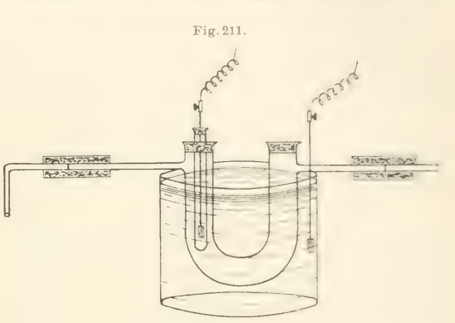
[6]) l. c.

[7]) Untersuchungen über die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Ozonausbeute und der angewendeten Elektrizitätsstärke und -menge veröffentlichte *Gray*: *A. W. Gray*, Ozonisierung durch stille elektrische Entladung in dem *Siemens*schen Ozonapparat. Sitzungsber. d. kgl. preußischen Akad. d. Wissensch. Berlin 1903, S. 1016; Chem. Zentralblatt. 1904, Bd. **I**, S. 9. — Derselbe, Ozonisierung des Sauerstoffes bei der stillen elektrischen Entladung. Ann. d. Phys. [4], Bd. **13**, S. 477 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, Bd. **I**, S. 783. — Siehe ferner: *E. Warburg* und *G. Leithäuser*, 7. Leistungsmessungen an Ozonröhren. 8. Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch Ozonröhren. Ann. d. Phys. [4], Bd. **28**, S. 1 (1908); Chem. Zentralbl. 1909,

Zehnröhrenapparates von *Siemens & Halske* erhält man dann eine durchschnittliche Ausbeute von etwa 18% Ozon. Die Temperatur muß möglichst niedrig gehalten werden. *Warburg*[1]) erhielt nach dem Vorgange von *Briner* und *Durand*[2]), die sogar bei der Temperatur der flüssigen Luft Sauerstoff direkt in flüssiges Ozon überführten, die höheren Ozonkonzentrationen mit Hilfe *Siemens*scher Röhren bei — 79°. Für die gewöhnliche Laboratoriumspraxis ist aber die Anwendung einer besonderen Kühlung im allgemeinen nicht notwendig, in besonderen Fällen, z. B. bei Dauerversuchen, genügt jedenfalls einfache Wasserkühlung vollkommen.

Nach *Ladenburg* kommt es ferner für die Ausbeute an Ozon sehr auf die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes an.[3]) *Harries* fand, daß bei nebeneinander geschalteten Röhren seines Apparates das Optimum bei einer Geschwindigkeit von 60 Liter/Stunde, bei hintereinander geschalteten Röhren bei 8·6 Liter/Stunde liegt. Bei längerem Gebrauch des gläsernen Ozonapparates stieg merkwürdigerweise die Ausbeute an Ozon.

Fig. 211.



Ozonapparat nach *v. Liebermann.*

Nach *v. Wartenberg* und *Mair*[4]), die den Einfluß des Druckes auf die Ozonbildung untersuchten, hat in dem Druckintervall von 0·25 bis 5 Atmosphären sowohl die Ozonkonzentration wie die Ozonausbeute (in Milligramm Ozon pro Wattsekunde) ein sehr ausgeprägtes Maximum bei 0·5—1 Atmosphäre unter sonst ähnlichen Verhältnissen.

Beobachtungen von *Ladenburg jun.* und *Harries* scheinen darauf hinzudeuten, daß in dem aus reinem Sauerstoff erzeugten Ozon noch eine zweite Sauerstoffmodifikation, vielleicht O_4, vorhanden ist.

Bd. I, S. 719. — *G. Lechner,* Über den Einfluß der Unterbrechungszahl und der Stromform auf die Ozonbildung. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 414 (1911).

[1]) Vgl.: Die Tätigkeit der Physikalisch-technischen Reichsanstalt im Jahre 1912. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 595 (1913).

[2]) *E. Briner* und *E. Durand,* Ozonbildung durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen bei tiefen Temperaturen. Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **145**. S. 1272 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, Bd. **I**, S. 594.

[3]) Vgl. auch: *C. Harries,* Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen. *Liebig*s Annal. d. Chem. Bd. **374**, S. 309 ff. (1910).

[4]) *H. v. Wartenberg* und *L. Mair,* Über Ozonbildung bei verschiedenen Drucken. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 879 (1911).

[5]) *C. Harries,* l. c. — Vgl. aber auch: *A. Kailan,* Über Bildung des Ozons. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 966 (1911). — *C. Harries,* Zur Kenntnis der Bestandteile des Ozons. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **45**, S. 936 (1912).

Praktische Versuchsanordnungen und Laboratoriumsapparate zur bequemen Ozonerzeugung wurden von vielen Seiten vorgeschlagen. Eine besonders einfache Vorrichtung gab *v. Liebermann*[1] an (Fig. 211). Mittelst eines durchbohrten Korkstopfens befestigt man in dem einen Schenkel eines U-Rohres ein starkwandiges Reagenzglas, in das ein an einem Platindraht angeschweißtes Stück Platinblech[2] eingeführt worden ist, verschließt den anderen Schenkel des U-Rohres mit einem Korkstopfen, hängt das Ganze in ein starkwandiges Glasgefäß (Batterieglas) und füllt dieses sowie das Reagenzrohr mit verdünnter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,4—1,5. Die Glasröhren für die Gaszu- und -ableitung werden an die seitlichen Stutzen der U-förmigen Röhre mit Hilfe längerer, durchbohrter Korkstopfen angefügt. Sämtliche Korkstopfen werden zweckmäßig vorher mit Paraffin ausgekocht. Die übrige Einrichtung erhellt aus der Abbildung.

Um bei Anwendung *Berthelot*scher Röhren Entladungen direkt von der inneren Stromzuleitung zur äußeren zu verhüten, kann man die Schwefelsäure innen und außen mit einer isolierenden Paraffinölschicht überdecken. Sicherer gelangt man aber zu einer vollkommenen Isolation, wenn man die äußeren Glasröhren verlängert und die so entstandenen Manschetten mit vorher durch Erhitzen entwässertem Paraffinöl füllt.[3]

Eine anscheinend recht praktische Versuchseinrichtung für allgemeine Laboratoriumsarbeiten mit Ozon gab *Brach*[4] an. Der Apparat erlaubt gleichzeitiges Ozonisieren in mehreren, parallel oder auch hintereinander geschalteten Arbeitsgefäßen, die mit Hilfe von Quecksilberverschlüssen leicht montiert und demontiert werden können. Als Leitungsrohr für Ozon empfiehlt derselbe Verfasser wachsumsponnenen Seidenschlauch (*Nélaton*sche Magensonde) oder verzinnte, biegsame Stahlrohre. Der Sauerstoff wird zunächst in drei Waschflaschen, von denen die beiden ersten konzentrierte Schwefelsäure enthalten, während die letzte mit Phosphorpentoxyd beschickt ist, peinlich getrocknet. Das entweichende Sauerstoff-Ozongemisch wird durch einen mit stückigem Natriumbikarbonat gefüllten Turm geleitet, wodurch es von etwa entstandenen Stickoxyden gereinigt wird.

Einen elektrischen Ozonapparat mit bequem kühlbaren, hohlen Elektroden gab *Steynis*[5] an. —

---

[1] *L. v. Liebermann*, Einfache Laboratoriumseinrichtung zur Erzeugung eines kontinuierlichen Stromes ozonisierter Luft. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 734 (1911).

[2] Auch kupferne Elektroden sind anwendbar.

[3] *E. H. Riesenfeld*, Stille elektrische Entladungen in Gasen bei Atmosphärendruck. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 726 (1911).

[4] *H. Brach*, Apparate zum Arbeiten mit Ozon und zu seiner quantitativen Bestimmung. Chem.-Zeitg. Bd. 36, S. 1325 (1912).

[5] *J. Steynis*, Elektrischer Ozonapparat mit kühlbaren hohlen Elektroden. D. R.-P. 217.308. Chem.-Zeitg. Bd. 34, Rep. S. 85 (1910).

Ausführliche, praktisch wichtige Mitteilungen über das Arbeiten mit Ozon und über seine Einwirkung auf organische Verbindungen machte *Harries*.[1])

Eine neue einfache Darstellungsweise von Ozon auf chemischem Wege schlug *Malaquin*[2]) vor. Man übergießt 20 *g* Ammoniumpersulfat mit 15 *g* reiner Salpetersäure, erwärmt auf 70° und wäscht das sich entwickelnde Gasgemisch mit verdünnter Lauge. Man gewinnt so ein etwa 3—4%iges Ozon. Die Umsetzung erfolgt z. T. nach der Gleichung:

$$(NH_4)_2 S_2 O_8 + 2 HNO_3 = (NH_4)_2 SO_4 + H_2SO_4 + N_2 + 2 O_3.$$

Die Möglichkeit, durch Elektrolyse von Schwefelsäure ein hochprozentiges Ozon zu erhalten, ist bereits erwähnt worden[3]) (vgl. Bd. I, S. 243). Nach *Archibald* und *v. Wartenberg*[4]) kann die Ozonausbeute bei diesem Verfahren durch Überlagerung von Wechselstrom erheblich erhöht werden. —

Bezüglich der Eigenschaften von Ozon sei von neueren Beobachtungen folgendes nachgetragen:

Nach *Manchot*[5]) ist Ozon in reinem Zustande ein neutral reagierendes Gas, das in konzentriertem Zustande eine azurblaue Farbe besitzt. Verflüssigt zeigt es eine blauschwarze Farbe und siedet bei —119°.[6]) Das spezifische Gewicht des Gases ermittelte *Ladenburg*[7]) zu 1·47.

Bezüglich der quantitativen Bestimmung von Ozon sei auf die Originalliteratur verwiesen.[8]) —

---

[1]) *C. Harries*, Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen. *Liebig*s Annal. d. Chem. Bd. **374**. S. 288 ff. (1910).

[2]) *P. Malaquin*, Eine neue Darstellungsweise des Ozons auf chemischem Wege. Journ. Pharm. Chim. [7], T. **3**, p. 329 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 337 (1911).

[3]) Siehe ferner: *Franz Fischer* und *L. Bendixsohn*, Über die Ozonbildung an rotierenden Anoden. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. **61**, S. 13 (1909). — Dieselben, Über die Ozonbildung an ruhenden Strichanoden. Ebenda. S. 153 (1909).

[4]) *H. v. Wartenberg*, Über Ozonbildung durch Wechselstromelektrolyse, nach Versuchen von *E. H. Archibald*. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 812 (1911).

[5]) *W. Manchot*, Notiz über Bildung von Stickoxyden im Ozonisator. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 471 (1908). — Siehe auch: *W. Manchot* und *W. Kampschulte*, Über die sauren Eigenschaften des Ozons. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **40**. S. 4989 (1907).

[6]) *L. Troost*, Über die Siedetemperatur des flüssigen Ozons. Compt. rend. de l'Acad. des sciences de Paris. T. **126**. p. 1751 (1898); Chem. Zentralbl. 1898. Bd. **II**. S. 254.

[7]) *A. Ladenburg*, Über das Ozon. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **31**, S. 2508 (1898). — Derselbe, Über Dichte und Molekulargewicht des Ozons. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Bd. **31**. S. 2830 (1898) und ebenda. Bd. **32**. S. 221 (1899). — Vgl. auch: Derselbe, Eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons. Ebenda. Bd. **34**. S. 631 (1901). — Derselbe, Über die Dichtigkeit des Ozons. Ebenda. Bd. **34**. S. 1834 (1901).

[8]) Siehe z. B.: *G. Lechner*, Über die Bestimmung des Ozons mittelst alkalischer Jodkaliumlösung. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**. S. 412 (1911). — *H. Broch*, Apparate zum Arbeiten mit Ozon und zu seiner quantitativen Bestimmung. Chem.-Zeitg. Bd. **36**. S. 1325 (1912). — *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*, Über die Bestimmung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Wiener Monatsh. f. Chem. Bd. **34**. S. 693 (1913). — *R. Fresenius*, Bericht über die Fortschritte der analyt. Chem. Bd. **53**. S. 41 (1914); hier findet sich eine ausführliche Literaturzusammenstellung.

Ozon löst sich wenig in Wasser. Nach *Moufang*[1]) löst 1 *l* Wasser bei 2° etwa 2 *mg* Ozon, bei 28° nur noch ca. 1·5 *mg*. Ein geringer Säurezusatz erhöht die Löslichkeit nicht unwesentlich, entgegengesetzt wirkt Alkalihydroxyd oder -karbonat. Die Löslichkeit von Ozon in Wasser ist eine Funktion von Temperatur, Druck und vor allem der chemischen Natur des Wassers.

Ziemlich erheblich löst sich Ozon u. a. in gereinigtem Paraldehyd: 100 Vol. Paraldehyd absorbieren etwa 320 Vol. Ozon. Die Lösung ist ohne Ozonverlust wochenlang haltbar und kann zum bequemen Dosieren von Ozon für chemische Reaktionen dienen.[2])

Leitet man ozonhaltiges Gas durch Natronlauge, so findet eine Zersetzung des Ozons bis zu 3 oder 4% statt.[3]) Schaltet man dann noch dahinter eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt eine abermalige Verminderung des Titers um 2—3% ein. Auch wenn man ganz trockenes Ozon (gewonnen aus Sauerstoff, der über Phosphorpentoxyd geleitet wurde) durch konzentrierte Schwefelsäure schickt, wird immer etwas Ozon zerstört, und zwar bis über 1%. Benutzt man dagegen nicht so peinlich getrocknetes Ozon (gewonnen aus Sauerstoff, der nur durch Wasser oder konzentrierte Schwefelsäure geleitet wurde), so bleibt merkwürdigerweise der Titer unverändert.[4]) —

Hochprozentiger ozonisierter Sauerstoff zersetzt sich gelegentlich freiwillig unter heftiger Explosion.[5]) Namentlich beim Arbeiten mit etwas stärkerem Ozon (von etwa 50 Vol.% an) ist die größte Vorsicht am Platze. Nach *Erdmann*[6]) ist aber nur das gasförmige, nicht das verflüssigte Ozon zu Explosionen geneigt. —

Die Frage, ob Ozon zur Luftreinigung brauchbar sei, wird ganz verschieden beantwortet. Von der ausgedehnten Literatur über diesen Gegenstand seien hier nur einige wenige Arbeiten angeführt.

Nach *Konrich*[7]) hat das Ozon auf Bakterien in trockenem Zustande keinerlei keimtötende Eigenschaften. Einzelne riechende Stoffe, z. B. Schwefelwasserstoff, können zwar durch Ozon verbrannt werden, aber

---

[1]) *Ed. Moufang*, Über die Löslichkeit von Ozon in Wasser. Wochenschr. für Brauerei. Bd. **28**, S. 434 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, Bd. **II**, S. 1674.

[2]) *S. Fraser*, Fixieren von Ozon in Flüssigkeiten und anderen Körpern. D. R.-P. 216.093. Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 650 (1909).

[3]) Vgl.: *W. Manchot*, Über die Bildung von Stickoxyden im Ozonisator. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 471 (1908).

[4]) *C. Harries*, Über das Verhalten von Ozon gegen konzentrierte Schwefelsäure. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **18**, S. 129 (1912). — Vgl. auch: Derselbe, Über Bildung des Ozons. Ebenda. Bd. **17**, S. 631 (1911) und *R. Luther*, ebenda, S. 633.

[5]) Siehe z. B.: Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 337 (1902).

[6]) *H. Erdmann*, Einige neue Vorlesungsversuche. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **37**, S. 4739 (1904).

[7]) *Konrich*, Zur Verwendung des Ozons in der Lüftung. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1360 (1912). — Derselbe, Zuschrift an die Redaktion. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 385 und 604 (1913). — Siehe auch: *Lee*, Über physiologische Fragen der Lüftung. Chem.-Zeitg. Bd. **38**, S. 161 (1914).

auch dazu sind so große Ozonmengen nötig, wie sie in der Praxis gar nicht benutzt werden können, weil die Luft dadurch vollkommen irrespirabel würde. Die Wirkung beruht demnach nur in seiner parfümierenden, geruchsüberdeckenden Leistung. Aber auch diese Wirkung ist hygienisch nicht einwandfrei, weil Ozon bekanntlich die Schleimhäute angreift und daher zu den giftigen Gasen zu rechnen ist. — Etwas weniger schroff ablehnend äußerte sich *Czaplewski*[1]) in dieser Angelegenheit. In trockenem Zustande werden Bakterien von Ozon zwar nicht zerstört, wohl aber in feuchtem Zustand. Aus technischen Betrieben liegen zum Teil gute Erfahrungen vor.[2]) Die wichtigsten Hoffnungen, die man an das Ozon knüpfte, daß es nämlich Gerüche werde beseitigen können, sind allerdings nur in geringem Maße erfüllt worden.[3]) — Entschiedene Lobredner für das Ozon als Luftreinigungsmittel sind dagegen u. A. *Gärttner*[4]), *Hill* und *Flack*[5]), *Schmitz*[6]), *Kupffer*[7]), *Erlwein*.[8]) — Bedenklich in hygienischer Beziehung ist aber auf jeden Fall der Umstand, daß bei der Ozonisierung von Luft auch Stickoxyde auftreten können[9]), die ohne Frage gesundheitsschädlich wirken (vgl. unten, S. 472).

Ozon läßt sich durch den Geruch schon bei Anwesenheit von 1 Teil in 10 Millionen Teilen Luft erkennen.[10]) Bei der künstlichen Ozonisierung soll man sich bezüglich der Dosierung nach den Erfahrungen *Erlweins* möglichst an die Verhältnisse der Natur halten. Dem entsprechend sollten einem Kubikmeter Luft nur etwa 0·1 *mg* Ozon zugesetzt werden.[11])

Als Hahnschmiere beim Arbeiten mit Ozon in gläsernen Apparaten empfiehlt sich die Anwendung von Metaphosphorsäure. Man erhält diese sehr einfach so, daß man das Hahnküken in pulverförmiges Phosphorpentoxyd eintaucht und die hängengebliebenen Teilchen an der Luft zerfließen läßt.[12])

---

[1]) *Czaplewski*, Verwendung des Ozons bei der Lüftung. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 978 (1913).

[2]) Siehe z. B.: *L. v. Vetter* und *Ed. Moufang*, Das Ozon in der Brauerei. Wochenschrift f. Brauerei. Bd. **28**, S. 377 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**. Rep. S. 563 (1911).

[3]) Vgl. darüber auch: *L. Schwarz* und *G. Münchmeyer*, Weitere experimentelle Untersuchungen über Luftozonisierung. Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. Bd. **75**, S. 81 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 56.

[4]) *Gärttner*, Die Reinigung der Luft mit Ozon. Sozialtechnik. Bd. **8**, S. 166 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 357 (1909).

[5]) *L. Hill* und *M. Flack*, Der Einfluß des Ozons in der Ventilation. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 513 (1912).

[6]) *E. Schmitz*, Zuschrift an die Redaktion. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 384 und 604 (1913).

[7]) *L. A. v. Kupffer*, Verwendung des Ozons bei der Lüftung. Chem.-Zeitg. Bd. **37**. S. 978 (1913).

[8]) *Gg. Erlwein*, Über Luftozonisierung. Techn. Rundschau. 1913, S. 131.

[9]) Vgl.: *W. Manchot*, Über die Bildung von Stickoxyden im Ozonisator. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 471 (1908).

[10]) *Small*, l. c.

[11]) *Czaplewski*, l. c.

[12]) Siehe: *M. W. Travers*, Experimentelle Untersuchung von Gasen. Deutsch von *T. Estreicher*, Braunschweig (F. Vieweg & Sohn) 1905. S. 24. — Vgl.: *Franz Fischer* und *K. Massenez*, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. **52**, S. 209 (1907).

δ) *Stickstoff.*

(Vgl. S. 244—246.)

Zur Darstellung von Stickstoff im *Kipp*schen Apparat kann man diesen mit Chlorkalk, der in Würfel gepreßt ist, und wässerigem Ammoniak beschicken.[1]

Eine praktische Versuchsanordnung zur bequemen Gewinnung größerer Mengen flüssigen und festen Stickstoffs gab *Deschauer*[2] an. —

Über die Explosion von vier mit komprimiertem Stickstoff gefüllten Stahlflaschen wurde neuerdings berichtet.[3] (Vgl. oben, S. 438.)

Über die Darstellung völlig reinen Stickstoffs (und Argons) veröffentlichten *Fischer* und *Hähnel*[4] ausführliche Angaben.

Eine neue, sich durch größere Reaktionsfähigkeit auszeichnende Modifikation des Stickstoffs glaubt u. A. *Strutt*[5] aufgefunden zu haben. Sie wird durch elektrische Entladungen aus dem gewöhnlichen Stickstoff dargestellt.

ε) *Chlor.*

(Vgl. S. 246—250.)

Die *Graebe*sche Methode der Chlorgewinnung aus Salzsäure und Permanganatkristallen (vgl. Bd. I, S. 249) ist nach *Lewis* und *Wedekind*[6] sehr empfehlenswert. Man erhält mit Hilfe der Versuchsanordnung der Verfasser einen konstanten Chlorstrom ohne jede Unterbrechung in jeder

---

[1]) *G. Neumann*, Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. **37**, S. 342 (1888). — Vgl. auch: *E. H. Riesenfeld*, Stille elektrische Entladungen in Gasen bei Atmosphärendruck. Zeitschrift f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 725 (1911).

[2]) *A. Deschauer*, Apparate zur bequemen Darstellung größerer Mengen flüssigen und festen Stickstoffs in der Vorlesung. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 73 (1913).

[3]) Vgl.: Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 179 (1913). — Siehe auch: *Gg. Erlwein*, Herstellung und Verwendung von Ozon. Leipzig (H. A. L. Degener) 1912.

[4]) *Franz Fischer* und *O. Hähnel*, Über die Reindarstellung von Argon und Stickstoff. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 1435 (1910).

[5]) *R. J. Strutt*, Eine chemisch-aktive Modifikation des Stickstoffs, die durch die elektrische Entladung entsteht. Proc. Royal Soc. London. Serie A. Vol. **85**, p. 219 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, Bd. **II**, S. 346. — *F. Comte*, Über die chemisch-aktive Modifikation des Stickstoffs. Physik. Zeitschr. Bd. **14**, S. 74 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 994. — *E. Tiede*, Aktiver Stickstoff. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **46**, S. 340 (1913). — *R. J. Strutt*, Über die chemisch-aktive Modifikation des Stickstoffs. Physik. Zeitschr. Bd. **14**, S. 215 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **I**, S. 1570. — *R. J. Strutt*, Eine aktive Modifikation des Stickstoffs, die durch die elektrische Entladung erzeugt wird. V. Proc. Royal Soc. London. Serie A, Vol. **88**, p. 539 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 931. — *E. Tiede* und *E. Domcke*, Zur Frage des aktiven Stickstoffs. III. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **47**, S. 420 (1914). — Siehe auch: *A. Koenig* und *E. Elöd*, Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen. II.: Über die Aktivierung von Stickstoff und Sauerstoff im Gleichstrom-Glimmbogen. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **47**, S. 516 (1914); hier findet sich auch eine Zusammenstellung der neueren Literatur über aktiven Stickstoff. — *H. B. Baker* und *R. J. Strutt*, Über die aktive Modifikation des Stickstoffs. Ebenda, S. 801.

[6]) *S. J. Lewis* und *E. Wedekind*, Die Reinheit des aus Kaliumpermanganat und Salzsäure dargestellten Chlors. Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. **22**, S. 580 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **33**, S. 262 (1909).

gewünschten Geschwindigkeit. Das Gas erwies sich als völlig frei von irgend welchen nachweisbaren Mengen fremder Gase (Chlorperoxyd ClO_2, Chlormonoxyd Cl_2O, Sauerstoff usw.). Die Reaktion tritt unmittelbar beim Zusammentreffen der Reagenzien ein.

Zur Absorption von Chlor aus chlorhaltigen Gasgemischen kann man diese durch flüssige, wasserfreie und keinen Wasserstoff enthaltende anorganische Chloride oder Oxychloride, am besten durch wasserfreies Zinntetrachlorid, leiten. Erhitzt man die so erhaltene Flüssigkeit — am besten unter gleichzeitiger Druckverminderung —, so entweicht das absorbierte Chlor wieder in reinem Zustande.[1]

Ein anderes Verfahren betrifft die Gewinnung reinen, trockenen Chlors aus dem festen Chlorhydrat, das aus feuchten, chlorhaltigen Gasgemischen durch starke Abkühlung gewonnen wird.[2]

b) Die Darstellung anorganischer gasförmiger Verbindungen.

(Vgl. Bd. I, S. 250—267.)

α) *Schwefelwasserstoff.*

(Vgl. S. 250—253.)

Daß Schwefelwasserstoff nicht verflüssigt im Handel ist, hat anscheinend allein darin seinen Grund, daß es nicht möglich ist, ein geeignetes Metall zu finden, um daraus Röhren und hauptsächlich Ventile herzustellen, welche dem zerstörenden Einflusse des Schwefelwasserstoffs einen genügenden Widerstand zu leisten imstande wären. Guß- und Schmiedeeisen, Stahl, Bronzen usw. werden zerfressen, und die Ventile büßen in wenigen Tagen ihre Dichtung ein.[3] —

Über wertvolle praktische Erfahrungen mit dem Zentral-Schwefelwasserstoffapparat nach *Küster* (vgl. Bd. I, S. 250 u. Fig. 413, S. 251) berichtete *Stock*.[4]) Auch *Campbell*[5]) beschrieb eine größere Schwefelwasserstoffanlage, die sich für den Laboratoriumsgebrauch gut bewährt hat, ferner *Urbasch* (vgl. oben, S. 444 u. Fig. 197).

Über die zahllosen verschiedenen Gasentwicklungsapparate, die speziell für die Darstellung von Schwefelwasserstoffgas konstruiert worden sind, siehe im übrigen oben S. 439 ff.

---

[1]) *Th. Goldschmidt*, Abscheidung des Chlors aus chlorhaltigen Gasgemischen. D. R.-P. 206.104; Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 73 (1909).

[2]) *E. A. Sperry*, Entwässerung von feuchtem Chlor. V. St. Amer. Pat. 905.602; Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 10 (1909).

[3]) Siehe: *P. Bourcet*, Zur Frage der Verwendung von flüssigem Schwefelwasserstoff in Laboratorien. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 423 (1912). — Vgl. auch: *J. Milbauer*, ebenda, S. 150 und *M. Ragg*, ebenda, S. 201.

[4]) *A. Stock*, Über die Leitungsanlagen in chemischen Instituten. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 1329 (1911).

[5]) *E. D. Campbell*, Die Verteilung des Schwefelwasserstoffs in einem großen Laboratorium und die Verwendung von Aluminiumhähnen. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **33**, p. 947 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 437 (1911).

β) *Schwefeldioxyd (schweflige Säure).*

(Vgl. S. 253—254.)

Über Elektrolysen in flüssigem Schwefeldioxyd berichteten *Bagster* und *Steele*[1]. Versuche über die Absorption von gasförmiger schwefliger Säure durch Kautschuk und durch Blutkohle veröffentlichte *Reychler*.[2]

γ) *Chlorwasserstoff.*

(Vgl. S. 254—256.)

Einen neuen Apparat zur Entwicklung von trockenem Salzsäuregas im Laboratorium gab *Dorzard*[3] an. Das Gas wird nach der gewöhnlichen Methode aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, aber derart, daß — umgekehrt wie sonst — die Salzsäure tropfenweise in überschüssige Schwefelsäure gelangt. Konzentrierte käufliche Salzsäure fließt aus einer Vorratsflasche durch ein Rohr mit einer unten fein ausgezogenen Spitze in eine zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Entwicklungsflasche, die sich unterhalb des Salzsäurevorrats befindet. Die Spitze des Verbindungsrohres taucht bis auf den Grund der Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas entweicht daher bereits ziemlich gut vorgetrocknet. In angeschlossenen Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure wird es völlig getrocknet.

Über die Gewinnung völlig reinen und trockenen Chlorwasserstoffs nach *Moissan* siehe oben (S. 389). —

Wie bereits erwähnt (vgl. oben S. 405), ist Phosphorpentoxyd zum Trocknen von Chlorwasserstoff (und ebenso von Bromwasserstoff) nicht geeignet, da es in Berührung mit diesen Gasen flüchtige, phosphorhaltige Produkte liefert.[4] Chlorzink ist hier als Trocknungsmittel vorzuziehen.

Wasser von 0° absorbiert bei 760 *mm* Druck 505·1 Volumen Chlorwasserstoffgas. Auch in Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig, Äther, Benzol, Hexan, Xylol ist das Gas löslich.

Nach *Pierre*[5] löst 1 Volumen Alkohol (d = 0·836) 327 Volumina Chlorwasserstoffgas bei 17°, dehnt sich dabei auf 1·324 Volumen aus und zeigt dann die Dichte 1·005. Eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in

---

[1] *L. S. Bagster* und *B. D. Steele*, Elektrolyse in flüssigem Schwefeldioxyd. Chem. News. Vol. **105**, p. 157 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **I**, S. 1953.

[2] *A. Reychler*, Über die Absorption von Kohlensäure und von Schwefelsäuregas durch Kautschuk und durch Blutkohle. Journ. de Chim. physique. T. **8**, p. 617 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, Bd. **I**, S. 599.

[3] *E. Dorzard*, Ein Entwicklungsapparat für Salzsäuregas für den Laboratoriumsgebrauch. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **4**, p. 452 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 429 (1912).

[4] *G. P. Baxter* und *R. D. Warren*, Der Wirkungswert von Kalziumbromid, Zinkbromid und Zinkchlorid als Trocknungsmittel. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **33**, p. 340 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 185 (1911).

[5] *Pierre*, Annal. Chim. Phys. [3], T. **31**, p. 135 (1851); Jahresber. 1851, S. 504.

Alkohol enthält 39·06% HCl bei 10°.[1]) In ätherischer Lösung verliert Chlorwasserstoff seine Eigenschaften und entwickelt aus Marmor kein Kohlendioxyd, mit Natrium und Magnesium keinen Wasserstoff.[2]) Die Absorption von gasförmigem Chlorwasserstoff in wasserfreiem Äther und die Löslichkeit von Äther in wässeriger Salzsäure wurde von *Schuncke*[3]) bestimmt. Hiernach enthält ein Gramm einer Lösung von Chlorwasserstoffgas in reinem Äther bei:

9·2°	+ 0·4°	+ 14·8°	+ 30°
0·3751	0·3541	0·2780	0·1947 *g* HCl.

Benzol löst bei 18° etwa 2 Gew.-% Chlorwasserstoff; diese Lösung hat kein elektrisches Leitvermögen.

Die Dampfdrucke des Chlorwasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen bestimmten *Cardoso* und *Germann*.[4]) Verdichtet bildet Chlorwasserstoff eine farblose Flüssigkeit von der Dichte 0·908 bei 0°[5]) und dem Siedepunkt 82·9°.[6]) Fester Chlorwasserstoff schmilzt bei −111·3°.[7])

δ) *Bromwasserstoff*.

(Vgl. S. 256—258.)

Zur Darstellung von wässeriger Bromwasserstoffsäure trägt man in Wasser, das von Brom unterschichtet ist, allmählich und in kleinen Mengen ein Sulfid, Polysulfid oder Sulfhydrat der Erdalkalien derart ein, daß eine Temperaturerhöhung vermieden wird.[8]) Hierdurch wird eine hydrolytische Spaltung der Sulfide verhindert und das Brom bleibt stets im Überschuß vorhanden. Die gebildete Bromwasserstoffsäure löst sich in dem Reaktionsgemisch, aus dem man durch Destillation oder Filtration des entstandenen Sulfats eine reine Säure gewinnen kann. —

Nach *Gray* und *Ramsay*[9]) erhält man reines Bromwasserstoffgas, wenn man Wasserstoff durch Brom strömen, die gemischten Gase durch

---

[1]) *J. C. Cain*, Mitteilung über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthylalkohol. Chem. News. Vol. **73**, p. 82 (1897); Jahresber. 1897, S. 1185.

[2]) Vgl.: *Gmelin-Krauts* Handbuch der anorg. Chemie. 7. Aufl., Heidelberg 1909, Bd. I_2, S. 84.

[3]) *J. Schuncke*, Über die Löslichkeit des Äthyloxydes in Wasser und wässeriger Salzsäure. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **14**, S. 331 (1894); Chem. Zentralbl. 1894, Bd. II, S. 107.

[4]) *E. Cardoso* und *A. F. O. Germann*, Dampfdrucke des Chlorwasserstoffs. Journ. de Chim. physique. T. **11**, p. 632 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, Bd. **I**, S. 14.

[5]) *G. Ansdell*, Proc. Royal Soc. of London. Vol. **30**, p. 117 (1880); Jahresber. 1880, S. 265.

[6]) *Mc Intosh* und *B. D. Steele*, Verflüssigte Wasserstoffverbindungen des Phosphors, des Schwefels und der Halogene als leitende Lösungsmittel. Proc. Roy. Soc. of London. Vol. **73**, p. 450 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, Bd. **II**, S. 398.

[7]) *A. Ladenburg* und *C. Krügel*, Über die Messung tiefer Temperaturen. II. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **33**, S. 637 (1900).

[8]) Gewerkschaft „Einigkeit“. Darstellung von Bromwasserstoffsäure. D. R.-P. 233.840; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 229 (1911).

[9]) *R. Whytlaw-Gray* und *W. Ramsay*, Das Atomgewicht des Radiums. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **80**, S. 263 (1912).

eine rotglühende, mit Asbest beschickte Quarzröhre hindurchstreichen und dann über eine Säule von Phosphorpentoxyd wandern läßt. Einen sehr bequemen Apparat für diese synthetische Darstellungsweise des Gases gaben *Claisen* und *Eisleb*[1]) an.

Bezüglich der Trocknung von Bromwasserstoffgas siehe auch oben S. 405 u. S. 408.

ε) *Jodwasserstoff.*

(Vgl. S. 258—260.)

Nach *Beckmann*[2]) erhält man bequem einen Strom von reinem Jodwasserstoff, wenn man diesen zunächst aus Phosphortrijodid darstellt, ihn in Wasser bei 0° bis zur Sättigung einleitet und die an der Luft rauchende Lösung dann erwärmt. Zum Trocknen des entweichenden Gases verwendet man zweckmäßig Kalziumjodid; Chlorkalzium ist in diesem Falle nicht brauchbar, da es Salzsäure abgibt.

Nach *Bodenstein* und *Victor Meyer*[3]) sind aber so gewonnenem Jodwasserstoff stets Spuren von Phosphorverbindungen beigemengt. Reinen Jodwasserstoff erhält man nur durch Überleiten von reinem Wasserstoff und Joddämpfen über erhitztem Platinasbest.

Der reine Jodwasserstoff läßt sich, wenn er nicht mit Kautschuk, Kork oder dgl. in Berührung kommt, zu einer schwach amethystfarbigen Flüssigkeit verdichten, die bei —35·7° siedet und bei —51° erstarrt.[2])

Über einen Apparat zur Entwicklung von Jodwasserstoff siehe oben (S. 453, Fig. 210).

ζ) *Ammoniak.*

(Vgl. S. 261—263.)

Bequeme Prüfungsmethoden für das flüssige Ammoniak des Handels hat *Richardson*[4]) ausgearbeitet. Man bestimmt den Verdunstungsrückstand, der auf 100 cm^3 Ammoniak höchstens 0·1 cm^3 betragen soll, und die beigemengten Gase, die nach den Analysen von *Richardson* aus Luft mit einem etwas geringeren Sauerstoffgehalt, als der atmosphärischen Luft entspricht, und kleinen Mengen von Wasserstoff bestehen. Ferner enthält das käufliche Ammoniak wohl stets etwas Kohlendioxyd chemisch gebunden.

Der Siedepunkt flüssigen Ammoniaks unter Atmosphärendruck liegt bei —33·5°, der Schmelzpunkt der festen Verbindung bei —77·7°.[5])

[1]) *L. Claisen* und *O. Eisleb*, Über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole. *Liebigs* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **401**, S. 28 (1913).

[2]) *E. Beckmann*, Ebullioskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen. —35·7° bis —82·9°. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. **74**, S. 297 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, Bd. **I**, S. 1881.

[3]) *M. Bodenstein* und *Victor Meyer*, Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **26**, S. 1148 (1893).

[4]) *W. D. Richardson*, Prüfung des flüssigen Ammoniaks des Handels. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **2**, p. 97 (1910); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 198 (1910).

[5]) Vgl. *F. Haber* und *R. Le Rossignol*, Über die technische Darstellung von Ammoniak aus den Elementen. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 55 (1913).

Flüssiges Ammoniak scheint das einzige Lösungsmittel für Natriumamid zu sein.[1])

η) Stickoxydul (Lachgas)[2]): N_2O.
(Vgl. S. 263—265.)

Eine neue bequeme Methode zur Darstellung von Stickoxydul gab *Quartaroli*[3]) an. Man erwärmt hiernach 20—25 cm^3 Ameisensäure mit 0·5 *g* Natriumnitrat gelinde und leitet das sich entwickelnde Gas durch eine 20%ige, auf 40° erwärmte Kaliumhydroxydlösung. Wenn die Reaktion schwächer wird, fügt man eine neue Menge Kaliumnitrat hinzu, und fährt damit fort, bis die Gasentwicklung aufhört. Der Prozeß, der quantitativ nach der folgenden Gleichung verläuft:

$$2\,KNO_3 + 6\,H.COOH = N_2O + 4\,CO_2 + 5\,H_2O + 2\,H.COOK,$$

kann auch zur Bestimmung von Nitraten in Trinkwässern, Düngemitteln oder dgl. dienen.

ϑ) Stickoxyd: NO.
(Vgl. S. 265.)

Über die physikalischen Konstanten des Stickoxyds bei tiefen Temperaturen berichtete *Adwentowski*.[4]) Die kritische Temperatur beträgt — 92·9°, der kritische Druck 64·6 Atm., der Siedepunkt liegt bei — 150·2°, der Schmelzpunkt bei — 160·6°. In flüssigem Zustande ist Stickoxyd in dicken Schichten hellblau, in dünnen farblos. Die hellblaue Farbe rührt wahrscheinlich von Spuren Stickstofftrioxyd (N_2O_3) her. Bei niedriger Temperatur ist eine Polymerisation des Stickoxyds wahrscheinlich.

ι) Stickstofftrioxyd (gasförmige salpetrige Säure, „nitrose Dämpfe"): N_2O_3.
(Vgl. S. 266—267.)

Die gasförmige salpetrige Säure, wie man sie zum Diazotieren organischer Verbindungen braucht, kann man auch aus einer Mischung von Stärkemehl und Salpetersäure darstellen.[5]) —

[1]) Vgl. dieses Handbuch. Bd. IV, S. 1144.

[2]) Literatur z. B.: *H. Rasch*, Die Zündungen durch verdichteten Sauerstoff und die Explosionsgefahr des Stickoxyduls. Weimar (C. Steinert) 1904.

[3]) *A. Quartaroli*, Neue Methode zur Darstellung von Stickoxydul und ihre Anwendung zur Bestimmung der Nitrate. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 383 (1911) und Gazz. chim. ital. Vol. **41** [II], p. 53 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 2 (1912).

[4]) *K. Adwentowski*, Über das Verhalten des Stickoxyds bei niederen Temperaturen. Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau 1909, S. 742; Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 93 (1910).

[5]) Vgl. z. B.: *A. Strecker*, Über die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glykokoll homologen Körper. *Liebigs* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 75, S. 42 (1850).

Über die große Giftigkeit nitroser Gase wurde vielfach berichtet.[1] Die niederen Stickoxyde stellen ein um so tückischeres Gift dar, als bei ihrer Einatmung keine besonderen momentanen Beschwerden, wie es bei Chlor, Schwefeldioxyd oder dgl. stets der Fall ist, einzutreten pflegen. Die oft tödlich verlaufenden Symptome treten meist erst mehrere Stunden nach dem Einatmen der Gase auf. Es ist darum beim Arbeiten mit diesen Stickstoffoxyden ganz besondere Vorsicht geboten.

Als Gegenmittel gegen die Schädigung durch nitrose Dämpfe ist sowohl subkutane Chlorkalziumzufuhr, als auch die Anwendung von Chloroform ungeeignet.[2] Letzteres kann sogar unter Umständen schädlich wirken.[3] Dagegen sind Sauerstoffinhalationen[4], nötigenfalls auch Aderlässe[5] oft von Erfolg gekrönt.

c) Die Darstellung kohlenstoffhaltiger gasförmiger Verbindungen.

(Vgl. Bd. I, S. 267—275.)

α) *Kohlenoxyd.*

(Vgl. S. 267—268.)

Nach *Wade* und *Panting*[6] erhält man fast reines Kohlenoxyd in theoretischer Ausbeute, wenn man konzentrierte Schwefelsäure auf 98%iges, stückiges Cyankalium tropfen läßt. (Läßt man verdünnte Schwefelsäure auf Cyankalium einwirken, so entweicht fast reine Blausäure; vgl. unten, S. 477.)

Infolge seiner Geruchlosigkeit ist Kohlenoxyd das gefährlichste aller giftigen Gase, das schon viele Opfer gefordert hat.[7] Es ist daher auch beim Arbeiten mit diesem Gase, das ein heftiges Blutgift darstellt, die größte Vorsicht am Platze.

---

[1] Siehe z. B.: *T. Gigli*, Vergiftung durch nitrose Gase. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1136 (1910). — *Kosl*, Tödliche Vergiftung durch Einatmen untersalpetrigsaurer Gase. Vier. ger. Med. Bd. **41**, S. 29 (1911) und Zeitschr. Med.-Beamte 1911, S. 388; Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 609 (1911). — *Schubert*, Über Nitrosevergiftung. Zeitschr. Med.-Beamte 1911, Nr. 15 und Gewerbehyg. u. Gewerbekrankh. 1911, S. 12; Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 26 (1912).

[2] *K. B. Lehmann* und *L. Diem*, Experimentelle Studien über die Wirkung technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Menschen. XXX. Die Salpetersäure. Arch. Hyg. Bd. **77**, S. 311 u. 323 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 344 (1913).

[3] *F. Curschmann*, Ist Chloroform ein geeignetes Gegenmittel nach Einatmung nitroser Gase? Deutsche med. Wochenschr. Bd. **37**, S. 1025 (1911); Chem.-Zeitg. Bd. **35**, Rep. S. 579 (1911).

[4] Vgl. z. B.: Chem.-Zeitg. Bd. **36**, Rep. S. 26 (1912).

[5] *F. Curschmann*, l. c.

[6] *J. Wade* und *L. C. Panting*, Darstellung von wasserfreiem Cyanwasserstoff und Kohlenoxyd. Proceedings Chem. Soc. 1897/1898, p. 49 und Journ. Chem. Soc. London. Vol. **73**, p. 255 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. **I**, S. 826.

[7] Vgl. z. B.: *A. Neuburger*, Zur Geschichte der Kohlenoxydgasvergiftungen. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 1178 (1913).

β) *Kohlendioxyd.*

(Vgl. S. 268—270.)

Infolge der Verwendung nahtlos gezogener Stahlflaschen an Stelle von geschweißten schmiedeeisernen Flaschen als Behälter für flüssiges Kohlendioxyd sank das Gewicht der Flaschen, die für den Transport von 10 *kg* Kohlendioxyd nötig sind, von 42 *kg* auf 25 *kg* und der Preis von 66 Mk. auf 14 Mk.[1] —

Praktische Maßregeln zur Gewinnung ganz reinen Kohlendioxyds aus einem *Kipp*schen Apparate teilte *Pregl*[2]) mit. Um ein luftfreies Gas zu erhalten, wie es für manche analytische Zwecke, z. B. für die Stickstoffbestimmung nach *Dumas*, notwendig ist, muß man vor allem dafür sorgen, daß die zur Kohlensäureentwicklung aus Marmor dienende verdünnte Salzsäure von der in ihr stets gelösten Luft befreit wird. Man erreicht eine Entlüftung der Salzsäure in einfachster Weise dadurch, daß man durch das Trichterrohr des *Kipp*schen Apparates ein haselnußgroßes Marmorstück in die unterste Kugel hineinfallen läßt. Durch das reichlich entwickelte Kohlendioxyd wird die Luft aus der Salzsäure verdrängt. — Um zu verhindern, daß die Säure wieder Luft aus der Atmosphäre aufnimmt, muß man den toten Raum der obersten Kugel des *Kipp*schen Apparates dauernd mit Kohlendioxyd gefüllt halten (vgl. oben, S. 443).

Zur Bestimmung des Luftgehaltes des flüssigen Kohlendioxyds empfahl *Wentzki*[3]) eine bequeme Vorrichtung.

Einen bewährten Laboratoriums-Zentralapparat zur Entwicklung großer Mengen Kohlendioxyd gaben *Purrmann* und *Verbeek*[4]) an (vgl. auch oben, S. 445 und Fig. 198).

γ) *Äthylen: $CH_2 : CH_2$.*

(Vgl. S. 270.)

Zur Darstellung reinen Äthylens kann man nach *Mailhe*[5]) Alkoholdämpfe bei 360° über Tonerde leiten:

$$CH_3 . CH_2 OH = CH_2 : CH_2 + H_2 O.$$

Oberhalb der angegebenen Temperatur zersetzt sich das Äthylen, unterhalb derselben bildet sich Äther in merklichen Mengen.[6])

---

[1]) *H. Baum*, Die wirtschaftliche Bedeutung und die Handelstechnik der Kohlensäureindustrie. Chem.-Zeitg. Bd. 35, S. 361 (1911).

[2]) Vgl.: *F. Pregl*, Die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen. Dieses Handbuch. Bd. V_2, S. 1333.

[3]) *O. Wentzki*, Apparat zur Bestimmung des Luftgehaltes der flüssigen Kohlensäure. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **26**, Aufsatzteil S. 376 (1913).

[4]) *C. Purrmann* und *P. Verbeek*, Ein praktisch bewährter Laboratoriumsapparat zur Entwicklung von Kohlendioxydgas. Chem.-Zeitg. Bd. **35**, S. 927 (1911).

[5]) Vgl.: *P. Sabatier* und *A. Mailhe*, Einwirkung der Metalloxyde auf die primären Alkohole (nicht reduzierbare Oxyde). Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **147**, p. 106 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, Bd. **II**, S. 675.

[6]) Vgl.: *C. Sprent*, Die technische Darstellung des Äthans. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 642 (1913).

δ) *Azetylen*[1]: *CH : CH*.

(Vgl. S. 271–275.)

Zur Entwicklung von Azetylen aus Kalziumkarbid im Laboratorium eignen sich am besten die Einwurfapparate (vgl. oben, S. 452). Jedoch dürfte auch die von *Steinkopf* angegebene Vorrichtung (siehe oben, S. 440 und Fig. 190) brauchbar sein. Wendet man an Stelle von Wasser eine bei 20° gesättigte Salzlösung an, so läßt sich nach *Dennis* und *O'Brien*[2]) ein ruhiger Strom von Azetylen auch im *Kipp*schen Apparat entwickeln.

Komprimiertes Azetylen ist, wie bereits erwähnt, explosiv, nicht dagegen das in Azeton gelöste oder von porösen Massen aufgenommene Azetylen. Die Entdeckung, daß Azeton die Eigenschaft besitzt, große Mengen des Gases zu lösen, stammt von *Claude* und *Hess*.[3]) Zur gefahrlosen Aufspeicherung von komprimiertem Azetylen kann die Azetonlösung nicht dienen, weil sich die Flüssigkeit während des Verbrauches des Azetylens oder durch Abkühlung zusammenzieht und dann oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ein mit explosivem Azetylengas erfüllter Raum entsteht. Das Verdienst, mit Hilfe der porösen Masse „Aga" durch ein umständliches, sorgfältig ausgearbeitetes Verfahren einen praktisch brauchbaren Azetylenakkumulator geschaffen zu haben, gebührt *Dalén*.[4])

Bezüglich einiger anderer poröser Massen, die zur Aufspeicherung von Azetylen dienen können, sei auf die Literatur verwiesen.[5]) Die Löslichkeit von Azetylen in Azeton und Azeton-Wassergemischen bestimmten *Kremann* und *v. Höhnel*.[6])

Hiernach lösen sich in einem Liter wasserfreien Azetons bei 0° 37·28 *g* und bei 18° 21·0 *g* Azetylen. Bei Wasserzusatz nimmt die Löslichkeit von Azetylen in Azeton zuerst rasch, später (von 50 Volumprozent Wasser an) nur noch langsam bis zu dem Wert für reines Wasser ab. In diesem

---

[1]) Literatur: *N. Caro*, *A. Ludwig* und *J. H. Vogel*, Handbuch des Azetylens. Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn) 1904. — *J. H. Vogel*, Das Azetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. Leipzig (Otto Spamer) 1911.

[2]) *L. M. Dennis* und *W. J. O'Brien*, Die Bestimmung des Phosphors im technischen Azetylen. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. **7**, p. 834 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 147 (1913). — Vgl. dagegen: *H. Biltz*, Dijodazetylen und Tetrajodazetylen. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **30**, S. 1207 (1897).

[3]) *G. Claude* und *A. Hess*, Über eine neue Aufspeicherungsmethode für Azetylen. Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **124**, p. 626 (1897); Chem. Zentralbl. 1897, Bd. **I**, S. 800.

[4]) Vgl. *P. Klason: Gustav Dalén*, Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1453 (1912).

[5]) Siehe z. B.: Actiebolaget Gasakkumulator, Aufspeicherung von Azetylen in mit einer porösen Masse gefüllten Behältern. D. R.-P. 211.279; Chem.-Zeitg. Bd. **33**, Rep. S. 399 (1909). — *E. Dalén*, Poröse Masse zur Aufspeicherung von in Azeton gelöstem Azetylen. Schwed. Pat. 34.285; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 385 (1913). — *Soc. Champy Frères*, Poröse Stoffe für Behälter explosiver Gase. Franz. Pat. 453.353; Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 568 (1913).

[6]) *R. Kremann* und *H. v. Höhnel*, Über die Löslichkeit von Azetylen in Azeton und Azeton-Wassergemischen. Chem.-Zeitg. Bd. **37**, S. 848 (1913) und Chem. Zentralbl. 1913, Bd. **II**, S. 1160.

lösen sich pro Liter bei 18° 0·123 *g* Azetylen. Nach *Claude* und *Hess* l. c. löst Azeton bei gewöhnlichem Druck und bei 15° das 25fache seines Volumens an Azetylen, bei 12 Atmosphären etwa das 300fache.

Eine bequeme Methode zur quantitativen Bestimmung des Phosphors im technischen Azetylen gaben *Dennis* und *O'Brien*[1] an.

Delépine[2]) untersuchte die Entflammbarkeit eines Gemisches von Azetylen mit etwa 30% Luft und stellte fest, daß sich ein derartiges Gemisch bei einem Druck von 1½ Atm. nicht entzündet, wenn ein Induktionsfunke von 2 *mm* Länge hindurchgeleitet wird (vgl. im übrigen die Originalabhandlung). Auch über die kleinste Azetylenmenge, die in einem geschlossenen Raume eine Explosion veranlassen kann, liegen Untersuchungen von verschiedenen Forschern vor.[3])

Die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Azetylen und ammoniakalischer Kupferlösung untersuchten *Scheiber* und *Reckleben*.[4]) Sie stellten fest, daß man aus ammoniakalischer, mit Hydroxylamin reduzierter Kupferlösung das Kupfer durch Azetylen noch in folgenden Verdünnungen abscheiden kann:

1 : 100.000, wenn die Lösung keine organischen Salze enthält,

1 : 200.000, wenn größere Mengen Ammoniumazetat oder Ammoniumtartrat vorhanden sind.

Die Fällungen werden allerdings bei den Grenzkonzentrationen im allgemeinen erst nach langer Zeit sichtbar.

ε) *Cyan (Oxalsäurenitril):* $(CN)_2$.

Zur Darstellung von Cyan[5]) erhitzt man getrocknetes und fein zerriebenes Cyanquecksilber in einer Retorte oder Röhre aus schwer schmelzbarem Glas zum schwachen Glühen und fängt das entweichende Gas über Quecksilber auf. Der nach *Thomsen*[6]) mit einer großen negativen Wärmetönung verlaufende Prozeß vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:

$$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2 \; [-19.000 \text{ cal.}].$$

Als Nebenprodukt der Reaktion bildet sich schwarzes, nicht flüchtiges Paracyan: $(CN)_6$, ein Vorgang, der mit einer positiven Wärmetönung verbunden ist und die Hauptreaktion daher unterstützt.

---

[1]) *L. M. Dennis* und *W. J. O'Brien*, Die Bestimmung des Phosphors im technischen Azetylen. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. 7, p. 834 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. 37, Rep. S. 147 (1913).

[2]) *M. Delépine*, Über die Entflammbarkeit von mit 30% Luft gemischtem Azetylen. Chem.-Zeitg. Bd. 36, S. 1214 (1912).

[3]) Siehe: Kleinste Azetylenmenge, die in einem geschlossenen Raume eine Explosion verursachen kann. Journ. f. Gasbeleuchtg. Bd. 57, S. 65 (1914).

[4]) *J. Scheiber* und *H. Reckleben*, Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kupferazetylürs. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Bd. 44, S. 223 (1911).

[5]) Nach *Gay-Lussac*, Annal. d. Physik von *Gilbert*. Bd. 53, S. 144 (1814); vgl. *J. Jacob Berzelius*, Lehrbuch der Chemie, übersetzt von *F. Wöhler*, I 1, S. 293 (1825).

[6]) *Thomsen*, Thermochemische Untersuchungen. Bd. 4, S. 390.

Mischt man dem Quecksilbercyanid Sublimat bei, so erfolgt die Cyanentwicklung schon bei schwachem Erwärmen.[1] Der Prozeß verläuft dann unter Wärmebindung nach der folgenden Gleichung:

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 = (CN)_2 + Hg_2Cl_2.$$

Auf nassem Wege kann man nach *Jacquemin*[2] Cyan aus Cyankalium auf folgende Weise darstellen. Man gießt die konzentrierte wässerige Lösung von einem Teil Kaliumcyanid in eine Lösung von 2 Teilen Kupfervitriol in 4 Teilen Wasser und erhitzt schließlich. Es entweicht Cyan nach der folgenden Gleichung:

$$4\,KCN + 2\,CuSO_4 = 2\,K_2SO_4 + Cu_2(CN)_2 + (CN)_2.$$

Aus dem gefällten Kupfercyanür kann man noch weitere Mengen Cyan gewinnen: Man filtriert es ab, wäscht es aus und zerlegt es durch wenig überschüssige Eisenchloridlösung vom spezifischen Gewicht 1·26 oder durch Erwärmen mit einem Gemisch von Braunstein und Essigsäure. Dem Cyan ist etwas Kohlendioxyd beigemengt, wenn das Cyankalium nicht ganz rein war.

Zur Reinigung des Cyans von beigemengtem Cyanwasserstoff läßt man das Gas über Watte streichen, die mit Silberlösung befeuchtet ist.[3] —

Über einen sehr empfindlichen qualitativen Nachweis des Cyans berichtete *Kunz-Krause*[4] und über die quantitative Bestimmung des Gases liegen eingehende Angaben von *Wallis*[5] vor.

Bei gewöhnlicher Temperatur stellt Cyan ein farbloses Gas dar, das eigentümlich stechend riecht und mit pfirsichblütroter Flamme brennt. Kühlt man das Gas bei Atmosphärendruck auf — 20·7° ab oder komprimiert man es bei 15° auf 3·3 Atmosphären, so verdichtet es sich zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit von der Dichte 0·866 (bei 17·2°) und dem Erstarrungspunkt — 34·4°.

Wasser löst ungefähr das $4^1/_2$fache seines Volumens an Cyan bei gewöhnlicher Temperatur auf, Alkohol 23 und Äther 5 Volumina. Die Lösungen sind sehr unbeständig und färben sich beim Aufbewahren dunkel unter Abscheidung dunkler Flocken von Azulinsäure. In wässeriger Lösung findet außerdem partielle Verseifung und Bildung anderer C- und N-haltiger Substanzen statt.

---

1) *Berzelius'* Jahresber. Bd. **24**, S. 84.

2) *E. Jacquemin*, Darstellung von Cyan auf nassem Wege. Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. **100**, p. 1005 (1885) und Annal. de Chim. et de Phys. [6]. T. **6**. p. 140 (1885); Chem. Zentralbl. 1885, S. 437.

3) Vgl.: *Th. Wallis*, Über die Synthese des Cyans und Cyanwasserstoffes aus den Elementen. *Liebigs* Annal. d. Chem. Bd. **345**, S. 362 (1906).

4) *H. Kunz-Krause*, Über das Vorkommen und den Nachweis von freiem Cyan im Leuchtgase. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. **14**, S. 652 (1901).

5) *Th. Wallis*, l. c.

Cyan ist ein sehr heftiges Gift von ähnlicher physiologischer Wirkung wie Cyanwasserstoff.[1])

ζ) *Cyanwasserstoff (Ameisensäurenitril, Blausäure):* HCN.

Wünscht man Cyanwasserstoff mit organischen Verbindungen in Reaktion zu bringen, so genügt es häufig, zu dem Reaktionsgemisch ein Cyanid und dann eine entsprechende Menge Salzsäure zu fügen. Auf diese Weise kann man z. B. mit der naszierenden Blausäure das Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd darstellen[2]):

$$C_6H_5 . CHO + HCN = C_6H_5 . CHOH . CN.$$

Zur bequemen Gewinnung nahezu wasserfreien Cyanwasserstoffes läßt man nach *Wade* und *Panting*[3]) eine gut gekühlte Mischung gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser auf 98%iges, stückiges Cyankalium tropfen. Es entweicht reiner, nur durch Spuren von Feuchtigkeit verunreinigter Cyanwasserstoff in fast theoretischer Ausbeute. (Gießt man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur unverdünnte Schwefelsäure auf Kaliumcyanid, so erhält man, ebenfalls in theoretischer Ausbeute, fast reines Kohlenoxyd; vgl. oben S. 472.)

Die gebräuchlichste Darstellungsmethode von Cyanwasserstoff war bisher die folgende.[4]) Man übergießt 3 Teile grob gepulvertes gelbes Blutlaugensalz in einem Kolben mit einem Gemenge von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 4—6 Teilen Wasser und destilliert das Gemisch am absteigenden Kühler, bis der Kolbeninhalt einzutrocknen beginnt. Die entweichenden Dämpfe leitet man in ein mit gesättigter Chlorkalziumlösung gefülltes, gut mit Kältemischung gekühltes Gefäß. Die wasserfreie Blausäure scheidet sich dann über der Lösung als oben schwimmende Schicht ab. —

Cyanwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur eine klare, farblose Flüssigkeit von betäubendem, bittermandelölartigem Geruch. Ihre Dichte beträgt bei 18° 0·6969, ihr Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei 26·5°, ihr Erstarrungspunkt bei — 15°.[5])

Blausäure ist eines der heftigsten Gifte, die bekannt sind. Für Menschen beträgt die tödliche Dosis im allgemeinen 0·05 *g*. Nach *Gre*-

---

[1]) Siehe z. B.: *J. L. Burckhardt*, Experimentelle Studien über den Einfluß technisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. XXXIV. Zur Kenntnis des Cyangases (Dicyan). Arch. Hyg. Bd. **79**, S. 1 (1913).

[2]) *A. Spiegel*, Synthese der Tropasäure aus Azetophenon. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Bd. **14**, S. 239 (1881). — Vgl. auch: *L. Gattermann*, Die Praxis des organischen Chemikers. 9. Aufl. 1909, Leipzig (Veit & Co.), S. 273.

[3]) *J. Wade* und *L. C. Panting*, Darstellung von wasserfreiem Cyanwasserstoff und Kohlenoxyd. Proceed. Chem. Soc. 1897/98, p. 49 und Journ. Chem. Soc. London. Vol. **73**, p. 255 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, Bd. **I**, S. 826.

[4]) Vgl. z. B.: *L. Wöhler*, Notiz über die Bereitung der wasserfreien Blausäure *Liebigs* Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. **73**, S. 218 (1850).

[5]) *Gay-Lussac*, Annal. chim. phys. T. **95**, p. 136 (1815).

hant[1]) reicht etwa [illegible] des Blutgewichtes an Cyanwasserstoff aus, um einen Hund zu töten. —

Einen sehr praktischen Apparat zur gefahrlosen Darstellung, Aufbewahrung und Abmessung wasserfreier Blausäure unter Luftabschluß beschrieb *Steinkopf*[2]) (vgl. im übrigen dieses Handbuch, Bd. VI, S. 668 bis 669 und Fig. 216 daselbst). Beim Aufbewahren von Cyanwasserstoff ist vor allem auch dafür zu sorgen, daß die **Luftfeuchtigkeit** keinen Zutritt hat, da diese — hauptsächlich infolge partieller Verseifung — besonders schädlich auf die Haltbarkeit der Blausäure einwirkt.

III. Das Auffangen und die Aufbewahrung von Gasen.

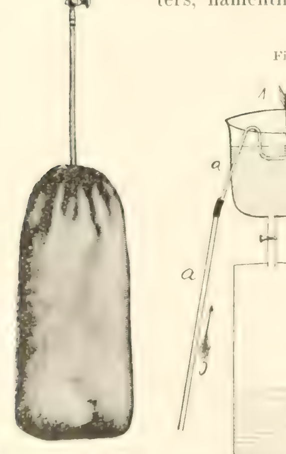
(Vgl. Bd. I, S. 276—282.)

1. Gasometer.

(Vgl. S. 276—278.)

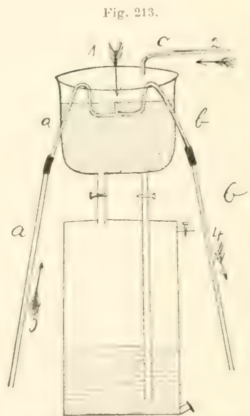
Im Handel befinden sich sogenannte **Sauerstoffblasen**, d. h. Gummibeutel, die mit Schlauch und Absperrhahn versehen sind (Fig. 212). Nach *Grossmann*[3]) benutzt man diese Gummibeutel oft zweckmäßig an Stelle eines gläsernen oder metallenen Gasometers, namentlich für Gase, die mit Metall oder einer Sperrflüssigkeit nicht in Berührung kommen sollen. Durch Zusammendrücken bzw. Aufrollen lassen sich diese Beutel völlig luftleer machen, so daß man das einzufüllende Gas rein erhält. Ist der Beutel gefüllt, so kann man die Stärke des auszusendenden Gasstroms durch stärkeres oder gelinderes Zusammendrücken beliebig regulieren.[4]) Ein be-

Fig. 212.



Gummibeutel als Gasometer („Sauerstoffblase").

Fig. 213.



Überlaufverhinderung bei Gasometern nach W[illegible].

[1]) *N. Gréhant*, Physiologische Untersuchungen über Cyanwasserstoff. Compt. rend. Soc. de Biol. 1889, p. 573; Chem. Zentralblatt. 1890, Bd. **I**, S. 404.

[2]) *W. Steinkopf*, Apparat zum Aufbewahren und Abmessen giftiger, hygroskopischer oder tiefsiedender Flüssigkeiten. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 1319 (1910).

[3]) *F. Grossmann*, Gummiwaren im Fabriklaboratorium. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 446 (1912).

[4]) Vgl. z. B.: *M. Dennstedt* und *F. Hassler*, Die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs mit Kohlenstoff, Wasserstoff usw. in organischen Verbindungen nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **41**, S. 2781 (1908).

sonderer Vorzug dieser Art Gasometer ist ihre bequeme Transportierbarkeit. Von der Industrie werden die Gasblasen in den Größen von 3 bis 30 *l* Inhalt mit Abstufungen von 2—5 *l* geliefert. Auch mit einer Schutzhülle von braunem Segeltuch sind sie käuflich.

Ein Nachteil dieser Sammelgefäße[1]) besteht darin, daß fast alle Gase mehr oder weniger rasch durch Kautschukwandungen diffundieren (vgl. dieses Handb. Bd. VI, S. 650—653).

Um bei Gebrauch eines der gewöhnlichen Laboratoriumsgasometer das obere Wasserreservoir dauernd mit Wasser gefüllt zu erhalten, ohne ein Überlaufen befürchten zu müssen, kann man die von *Wüstenfeld*[2]) empfohlene Einrichtung treffen (Fig. 213). Man verbindet das untere Ende des Glasrohres *a* mit der Wasserleitung, das untere Ende des Glasrohrs *b* mit dem Ausguß, hängt den Apparat in das Wassergefäß hinein und läßt beständig einen mäßig starken Wasserstrom durch ihn hindurchfließen. In dem oben offenen Ansatzstück des Systems tritt dann eine Saugwirkung auf, die genügt, etwaiges aus dem Rohr *c* im Überschuß zufließendes Wasser von Zeit zu Zeit abzuhebern.

Einen „Sicherheitsgasometer", der nur eine bestimmte — vorher einstellbare — Gasmenge abgibt, beschrieb *Visser*.[3])

2. Sperrflüssigkeiten.
(Vgl. S. 278—281.)

Verwendet man Wasser als Sperrflüssigkeit, so ist es gelegentlich wichtig zu beachten, daß mit Luft in Berührung gewesenes Wasser stets neben Stickstoff etwas Kohlendioxyd und vor allem nicht unerhebliche Mengen Sauerstoff gelöst enthält, der selbst durch Kochen nicht leicht vollständig ausgetrieben werden kann. In einem Liter destillierten Wassers sind bei Zimmertemperatur etwa 9·4 *mg* Sauerstoff gelöst.[4]) Ebenso sauerstoffreich — eher etwas weniger — pflegt Leitungswasser zu sein. Um Wasser von seinem Sauerstoffgehalt zu befreien, kann man ihm Manganchlorür und Natronlauge[5]) oder Natriumsulfit und eine Spur Kupfervitriol zusetzen. Die Reaktion zwischen Natriumsulfit und dem in reinem Wasser gelösten Sauerstoff, die bei gewöhnlicher Temperatur überaus träge verläuft, wird nämlich durch die allergeringsten Spuren eines Kupferions außerordentlich stark beschleunigt. Es genügt, daß das Wasser durch einen

---

[1]) Siehe auch z. B.: *Cl. Winkler*, Lehrbuch der techn. Gasanalyse. 3. Aufl. 1901. Leipzig (A. Felix), S. 23.

[2]) *H. Wüstenfeld*, Vorrichtung zur Vermeidung des Überlaufens offener, mit Wasser gespeister Behälter. Chem.-Zeitg. Bd. 33, S. 412 (1909).

[3]) *Visser*, Der Sicherheitsgasmesser der Pro-Gas-Maatschappy im Haag. Chem.-Zeitg. Bd. 38, S. 213 (1914).

[4]) Siehe z. B.: *T. Carlson*, Über die Löslichkeit des Luftsauerstoffs in Wasser. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 26, S. 713 (1913); Chem.-Zeitg. Bd. 38, Rep. S. 126 (1914).

[5]) Vgl. das Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in Wasser nach *Winkler*: siehe z. B.: *H. Klut*, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 2. Aufl. 1911. Berlin (Jul. Springer), S. 79.

Messinghahn gelaufen ist, um eine merkliche katalysatorische Reaktionsbeschleunigung durch das in Lösung gegangene Kupfer herbeizuführen.[1]) —

Als Sperrflüssigkeit für Ozon kann man konzentrierte Schwefelsäure[2]), Paraffinöl[3]) oder mit Ozon gesättigtes destilliertes Wasser[3]) benutzen. Paraffinöl ist wegen seiner großen Viskosität allerdings etwas unbequem.

Eine neue Methode zum Auffangen von Gasen unter Quecksilber aus der Quecksilberluftpumpe beschrieb *Keyes.*[4])

Als Sperrflüssigkeit bei der volumetrischen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs eignet sich Vaselinöl.[5])

Bei der Untersuchung der Gase, die bei der Zersetzung von Natriumäthyl durch Wärme entstehen, benutzte *Schorigin*[6]) als Sperrflüssigkeit Wasser, das im Liter etwa 350 *g* Chlornatrium und etwa 100 *g* Kaliumhydroxyd gelöst enthielt.

IV. Über das Abmessen von Gasen für präparative Zwecke.

(Vgl. Bd. I, S. 281—282.)

Der Rotamesser von *Küppers*[7]) (Fig. 214) besteht im wesentlichen aus einem sich nach oben konisch erweiternden Glasrohr, das mit einer Stunden-Liter-Skala versehen ist und einen Schwebekörper eigenartiger Konstruktion (Fig. 215) enthält. Ein von unten in das Meßrohr einströmendes Gas hebt den mit steilgewindeförmigen Einkerbungen versehenen Schwebekörper auf eine bestimmte Höhe und versetzt ihn gleichzeitig in schnelle Rotation um seine Vertikalachse, so daß er völlig reibungslos im Rohre schwebt. Aus der Höhenlage des Schwebekörpers im Rohr läßt sich sofort an der Skala die Menge des pro Stunde hindurchstreichenden Gases ablesen oder berechnen.

---

[1]) *A. Titoff*, Negative Katalyse im homogenen System. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. **45**, S. 641 (1903); Chem. Zentralbl. 1904, Bd. I, S. 142. — Siehe ferner: *E. Abel*, Über den Kupfergehalt in destilliertem Wasser. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 477 (1913). — *Joh. Pinnow*, Über die gemeinsame Oxydation von Hydrochinon und Sulfit durch Luftsauerstoff. Ebenda, S. 262.

[2]) Vgl.: *R. Luther*, Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 633 (1911). — Siehe aber auch *C. Harries*, Über das Verhalten von Ozon gegen konzentrierte Schwefelsäure. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **18**, S. 129 (1912).

[3]) *H. Brach*, Apparate zum Arbeiten mit Ozon und zu seiner quantitativen Bestimmung. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1326 (1912).

[4]) *F. G. Keyes*, Verbesserte Methode zum Auffangen von Gasen aus der Quecksilberluftpumpe. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. **31**, p. 1271 (1909); Chem.-Zeitg. Bd. **34**, Rep. S. 49 (1910).

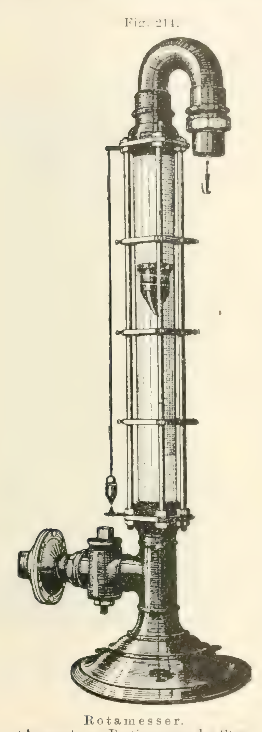
[5]) Vgl.: *R. Maucha*, Kritische Betrachtungen über ein neues Verfahren zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 186 (1910).

[6]) *P. Schorigin*, Über die Natriumalkyle und über ihre Reaktion mit den Äthern. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **43**, S. 1933 (1910).

[7]) Der Rotamesser wurde *K. Küppers* patentiert und von *Rau* wissenschaftlich durchgearbeitet; vgl.: Neuer Gasmesser. Chem.-Zeitg. Bd. **34**, S. 725 (1910). — Vgl. auch: Rotamesser System *K. Küppers* von den Rotawerken Aachen. Journ. f. Gasbeleuchtg. Bd. **53**, S. 351 (1910).

Da also der Rotamesser immer nur die Strömungsgeschwindigkeit eines Gases angibt, muß man zur Bestimmung der absoluten Menge eines durch den Apparat gegangenen Gases stets auch die Zeit feststellen. Zum Messen von Gasen, deren Strömungsgeschwindigkeit rasch wechselt, ist die Vorrichtung daher nicht zu gebrauchen. In solchen Fällen muß man eine Gasuhr anwenden (vgl. Bd. I, S. 282 u. Fig. 419, S. 281).

Fig. 214.



Rotamesser.
(Apparat zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit von Gasen.)

Fig. 215.



Schwimmer des Rotamessers.

Die Fehlergrenze beträgt beim Rotamesser noch nicht 1%, gleichviel ob kleine oder große Gasmengen hindurchgehen. Im Handel befinden sich Rotamesser in Größen von $^1/_{20}$ *l* bis 10 Millionen Litern stündlichem Höchstdurchlaß.

Der Apparat hat sich auch in der Laboratoriumspraxis bereits ausgezeichnet bewährt, so z. B. bei der Ozondarstellung zur Bestimmung der durch den Ozonisator stündlich strömenden Luft- oder Sauerstoff-

menge.[1]) Für diese Zwecke und ähnliche Laboratoriumsarbeiten dürfte ein Rotamesser mit einem maximalen Durchlaß von etwa 20 *l* pro Stunde genügend groß sein.[2]) Auch zur Abmessung von Sauerstoff und Wasserstoff zwecks rationeller Erzeugung einer Knallgasgebläseflamme sind die Rotamesser gut geeignet (Fig. 216). —

Mehrere Vorzüge vor dem Rotamesser hat der „Capomesser" von *Ubbelohde* und *Hofsäß*[3]) (Fig. 217). Der Apparat besteht für gewöhnlich aus fünf Kapillaren von verschiedener Weite und besonderer Form, die mittelst Hähnen jede für sich allein in den Gasstrom eingeschaltet werden können. Ein Manometer zeigt das Druckgefälle des Gases zwischen den beiden Enden der jeweils angewandten Kapillare an. Man schaltet bei den Messungen eine Kapillare von solcher Weite

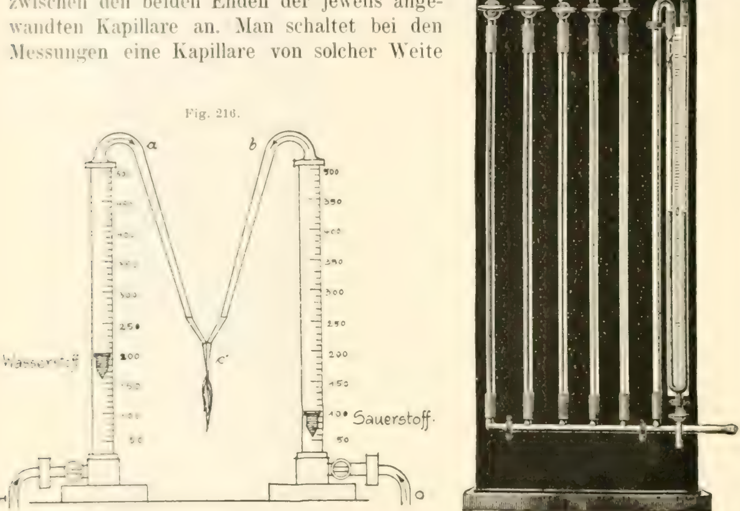


Fig. 216.

Anwendung zweier Rotamesser zur Erzeugung einer Knallgasflamme.

Fig. 217.

Capomesser.
(Apparat zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit von Gasen.)

[1]) Vgl. z. B.: *C. Harries*, Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen. *Liebigs* Annal. d. Chem. Bd. **374**, S. 311 (1910). — Derselbe, Über Bildung des Ozons. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **17**, S. 632 (1911). — Derselbe, Über das Verhalten von Ozon gegen konzentrierte Schwefelsäure. Ebenda. Bd. **18**, S. 129 (1912). — *H. Brach*, Apparate zum Arbeiten mit Ozon und zu seiner quantitativen Bestimmung. Chem.-Zeitg. Bd. **36**, S. 1325 (1912).

[2]) *C. Harries*, l. c. (*Liebigs* Annal.)

[3]) *L. Ubbelohde* und *M. Hofsäß*, Ein neuer Gasmesser „Capomesser" und ein Zähigkeitsmesser für Gase. Journ. f. Gasbel. Bd. **55**, S. 557 (1912); Chem.-Zeitg. Bd. **37**, Rep. S. 79 (1913). — Dieselben, Ein Momentgasmesser „Capomesser" und ein Zähigkeitsmesser für Gase. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **19**, S. 32 (1913).

ein, daß man einen gut ablesbaren Ausschlag am Manometer erhält, und erreicht auf diese Weise, daß die Genauigkeit der Gasmessung für geringen Gasverbrauch ebenso groß ist wie für starken. Die durchgehende Gasmenge hängt nur von der am Manometer abgelesenen Druckdifferenz ab. Der Apparat wird für Luft geeicht. Wird der Gasmesser für andere Gase verwandt, so wird zunächst die Zähigkeit des Gases gegenüber Luft bestimmt und daraus die einmalige Korrektur für die auf Luftverbrauch bezügliche Tabelle berechnet. Der Gasdurchgang ist umgekehrt proportional der Zähigkeit der Gase. —

Bezüglich der Differentialmanometer von *Verbeck*[1] zur Messung der Strömungsgeschwindigkeiten von Gasen und Gasgemischen sei auf die Originalarbeit verwiesen. —

---

[1]) *P. Verbeck,* Über die Messung des Über- und Unterdruckes (Zuges) und der Geschwindigkeit von Gasen und Gasgemischen. Chem.-Zeitg. Bd. 37. S. 1338 u. 1361 (1913).

Über mit dem Polarisationsapparat kombinierte elektrisch heizbare Vorrichtungen zur Ablesung und Beobachtung des Drehungsvermögens von Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur.

Von **Emil Abderhalden**, Halle a. S.

Bei der Anwendung der sogenannten optischen Methode läßt man eine Fermente enthaltende Lösung bei 37° auf ein optisch-aktives Substrat oder auf einen Razemkörper einwirken. Das Gemisch wird im Polarisationsrohr im Brutschrank aufbewahrt und nur zur Ablesung des Drehungsvermögens daraus entfernt. Um zu verhindern, daß während der Dauer der Feststellung der Drehung der Lösung diese sich stark abkühlt, habe ich Polarisationsrohre mit einem Wassermantel konstruieren lassen. Es läßt sich jedoch auch durch diesen Wärmeschutz nicht vermeiden, daß bei im Ablesen wenig Geübten infolge der langen Dauer der Ablesung eine starke Abkühlung des Rohres nebst Inhalt zustande kommt. Ich habe mich deshalb mit der Firma *Schmidt & Haensch* in Berlin in Verbindung gesetzt und mit ihr eine Heizvorrichtung konstruiert, die sich ohne weiteres an jedem großen Polarisationsapparat dieser Firma befestigen läßt. Fig. 218 zeigt den am Polarisationsapparat angebrachten Heizapparat.

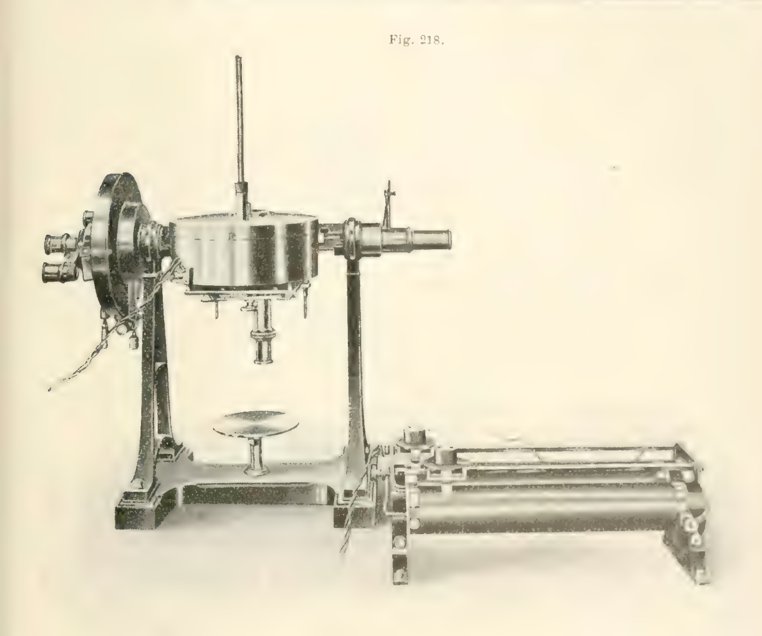
Die erwähnte Heizvorrichtung besteht aus einem elektrisch heizbaren Metallgefäß *A* (Fig. 219 u. 220), das sich mit einem mit Bajonettverschluß versehenen Deckel dicht abschließen läßt. Der Deckel enthält eine Öffnung zur Durchführung und Befestigung eines Thermometers *T*. Ferner besitzt er eine größere, durch einen besonderen Deckel *D* verschließbare Öffnung. Durch diese kann man, ohne den großen Deckel abzunehmen, Polarisationsrohre in den geheizten Raum bringen oder solche daraus entfernen. In Fig. 219 sind der besseren Übersichtlichkeit wegen diese Öffnung *D* und die Öffnung für den Thermometer *T* vertauscht. Es ist vorteilhafter, den Hauptdeckel so auf den Apparat aufzusetzen, daß die große Öffnung sich über demjenigen Polarisationsrohr befindet, das sich in der zur Ablesung der Drehung richtigen Stellung befindet (Rohr R_1 in Fig. 219). Man kann in diesem Falle das soeben eingesetzte Rohr sofort beobachten oder, falls sich z. B. Trübungen zeigen, das Rohr ohne weiteres aus dem Raum entfernen, um nachzusehen, worauf die Trübung beruht.

Die Einrichtung der elektrischen Heizung erfordert keine besondere Beschreibung. Sie ergibt sich aus den Fig. 219 u. 220. Der eingeschaltete Widerstand *W* gestattet eine genaue Regulation und Abstufung der Tem-

peratur. Im Inneren des Raumes sind sechs kleine Schlitten *S* angebracht. Sie dienen zur Aufnahme der Polarisationsrohre. Die Schlitten ruhen auf einer drehbaren Scheibe *Sch*. Die Achse der Scheibe trägt einen aus dem großen Deckel in der Mitte herausragenden Knopf *K*, der zum Drehen der Scheibe bei geschlossenem Raum dient. Er enthält auf seiner oberen Seite Zahlen (1—6), die den Nummern entsprechen, die die Polarisationsrohre tragen.

Hat man die gewünschte Temperatur hergestellt, dann beschickt man nun, ohne den großen Deckel abzunehmen, die einzelnen Schlitten mit den

Fig. 218.

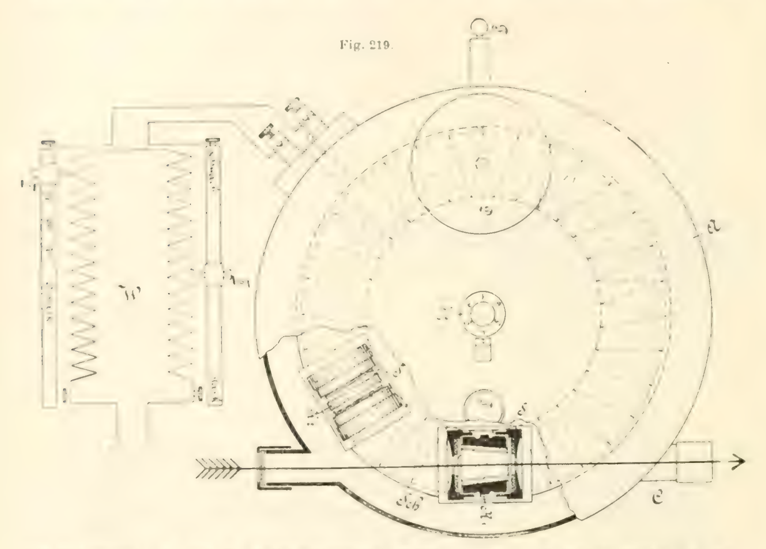


zu beobachtenden Polarisationsrohren. Zu diesem Zwecke nimmt man den kleinen Deckel ab und setzt durch die Öffnung dasjenige Rohr in den Schlitten, das die der Stellung des oben erwähnten Knopfes entsprechende Nummer trägt — in Fig. 219 Nr. 4. Nun zieht man den Stift *F* — vgl. Fig. 219 u. 220 — nach außen und dreht den Knopf und damit die Scheibe mit den Schlitten um eine Nummer weiter und setzt wieder das der Stellung entsprechende Rohr ein. Hat die Scheibe die richtige Stellung erreicht, dann schnappt der mit einer Feder versehene Stift in eine Vertiefung der Scheibe ein. Dadurch wird erreicht, daß das einzelne Rohr immer mit seiner

Achse ganz genau in die Achse des Polarisationsapparates resp. des Rohres (R_2 in Fig. 219) zu liegen kommt, durch das man beobachtet.

Hat man die zu beobachtenden Rohre alle eingelegt, dann verschließt man den Deckel und beginnt nun in der gewohnten Weise mit der Bestimmung des Drehvermögens der Lösung jenes Rohres, das sich im Gesichtsfeld befindet. Man notiert sich den abgelesenen Winkel und sieht dann am Knopf der Achse der Scheibe nach, welches Rohr eingestellt war. Nun zieht man den Stift F nach außen, dreht die Scheibe mittelst des Knopfes etwas, läßt den Stift wieder los und dreht nun so lange, bis

Fig. 219.



W Widerstand. R_1 und R_2 Polarisationsrohre. T Thermometer. D Kleiner Deckel. A Geheizter Raum. F Stift. K Knopf zum Drehen der Achse der Scheibe Sch, auf dem die Schlitten S sich befinden. C Rohr, durch das man beobachtet.

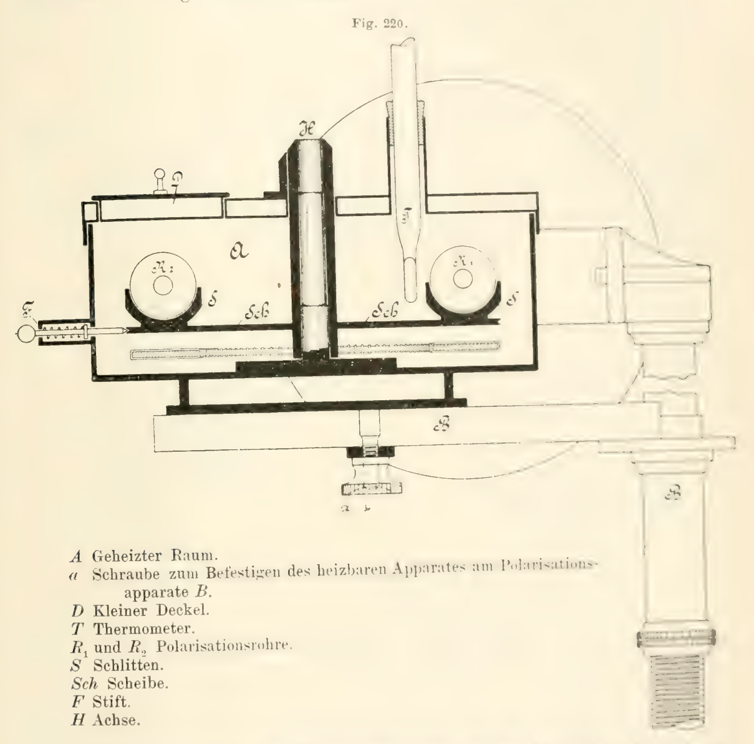
der Stift einschnappt. Es ist dies das Zeichen, daß das zweite Rohr richtig eingestellt ist. So beobachtet man ein Rohr nach dem anderen. Bemerkt sei noch, daß die Scheibe beliebig rechts und links herum gedreht werden kann. Die leeren Rohre bewahrt man bis zum Gebrauch am besten im geheizten Raum auf, damit die beim Versuch eingefüllte Lösung möglichst rasch die Temperatur annimmt, bei der man beobachten will.

Bei Verwendung der beschriebenen Einrichtung zu Untersuchungen über Fermentwirkungen ist die folgende Vorsicht notwendig. Es kann der Fall eintreten, daß sich eine Drehungsänderung bemerkbar macht, ohne daß eine Fermentwirkung vorliegt. Es kann z. B. optisch-aktives Substrat ausfallen. Die Fällung kann zu Boden sinken und so der Beobachtung entgehen.

Man schützt sich vor Täuschungen dieser Art dadurch, daß man nach beendetem Versuch oder auch während desselben das Polarisationsrohr rasch aus dem geheizten Raum entfernt und es umkippt und dann sofort wieder die Drehung bestimmt. Waren Fällungen eingetreten, dann verraten sie sich, beim Versuche die Drehung zu bestimmen.

Vorläufig können sechs Rohre untergebracht werden. Sie sind 25 *cm* lang und haben einen Inhalt von 2 cm^3. Selbstverständlich kann man auch Einsätze für längere Rohre haben.

Fig. 220.



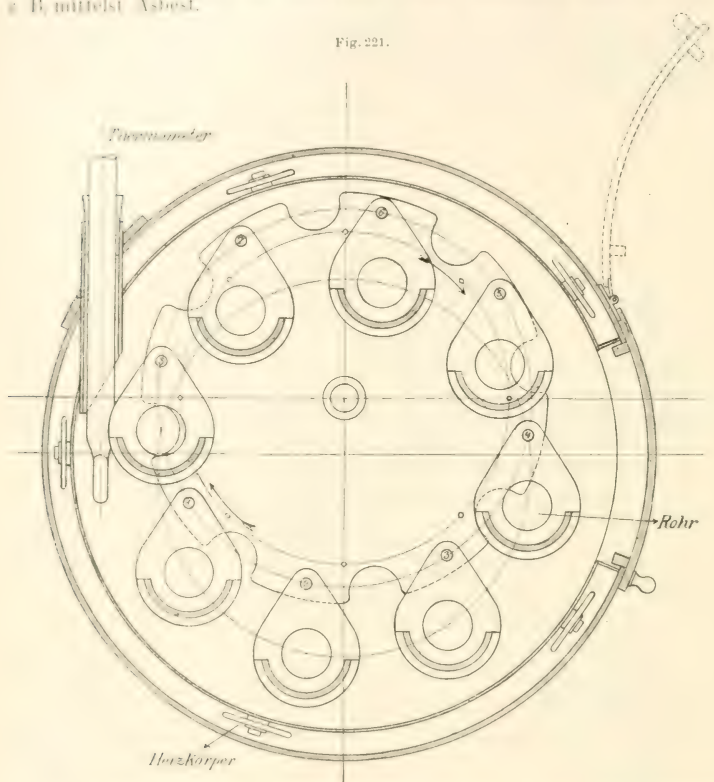
A Geheizter Raum.
a Schraube zum Befestigen des heizbaren Apparates am Polarisationsapparate *B*.
D Kleiner Deckel.
T Thermometer.
R_1 und R_2 Polarisationsrohre.
S Schlitten.
Sch Scheibe.
F Stift.
H Achse.

Wir beabsichtigen die Vorrichtung nicht nur zu Versuchen bei 37° zu benutzen, sondern auch Beobachtungen bei anderen Temperaturen anzustellen. Es läßt sich jede Temperatur mit großer Präzision einstellen und erhalten.

Da es vorläufig noch nicht gelungen ist, die Temperatur im gesamten Raum des Heizapparates an allen Punkten gleichzuhalten, ist es notwendig, ihn für jede Temperatur, die die Flüssigkeit im Polarisationsrohre haben soll, zu aichen. Es wird festgestellt, welche Temperatur das in be-

stimmter Stellung angebrachte Thermometer anzeigen muß, damit der Inhalt der Rohre die gewünschte Temperatur anzeigt. Steht der Polarisationsapparat nicht in einem Raume, der vor jeder Temperaturschwankung geschützt ist, dann muß der Heizapparat noch besonders isoliert werden, z. B. mittelst Asbest.

Fig. 221.



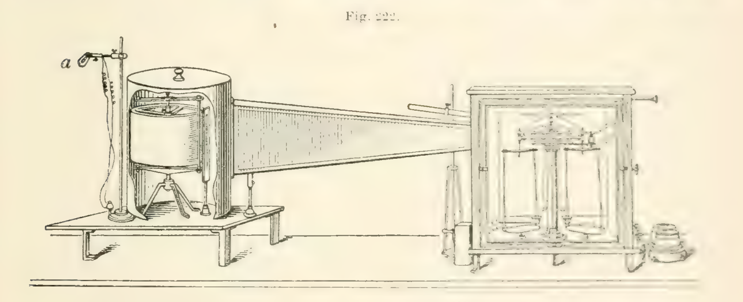
Will man mehr als sechs Rohre beobachten und vor allem längere Polarisationsrohre benutzen, dann ist die senkrechte Anordnung der kleinen Schlitten in denen diese ruhen, zu empfehlen. Am einfachsten wird eine Anordnung gewählt, die bei der russischen Schaukel in Anwendung gebracht ist. Fig. 221 zeigt diese Konstruktion. Sie ist ohne weitere Erklärung verständlich. Vorläufig macht die gleichmäßige Erwärmung des Raumes, in dem die Polarisationsrohre sich befinden, noch Schwierigkeiten. Doch werden sich diese beheben lassen.

Eine Wage, die automatisch Gewichtsab- und -zunahmen registriert.

Von **Emil Abderhalden**, Halle a. S.

Es existieren schon eine Reihe von Wagen mit Einrichtungen, mit Hilfe derer Gewichtsschwankungen registriert worden sind. Sie sind alle für Dauerversuche und vor allem für exakte Untersuchungen ungeeignet. Die folgende von Herrn *Wilhelm H. F. Kuhlmann* auf meine Anregung konstruierte Wage dürfte allen Anforderungen, die an einen automatisch Gewichtszu- und -abnahmen registrierenden Apparat dieser Art gestellt

Fig. 222.



Vorderansicht der Gewichtszu- und -abnahmen automatisch registrierenden Wage.

werden können, genügen.[1] Die im folgenden geschilderte Wage ist seit über einem Jahre im physiologischen Institute zu Halle ununterbrochen im Betriebe. Sie ist vorläufig zu Stoffwechselversuchen bei Fischen und Axoloteln und namentlich zu Studien auf dem Gebiete der Pflanzenphysiologie verwendet worden. Sie wird in noch größerem Maßstab konstruiert und zu exakteren Versuchen in einen luftdichten Kasten eingebaut, so daß die Gase und ferner der Wasserdampfgehalt der ein- und austretenden Luft genau festgestellt werden können.

Das Prinzip, nach dem die Wage arbeitet, sei an der Hand eines Versuches an einer Blumenknolle geschildert (vgl. hierzu Fig. 222), die auf

[1] Eine Wage, die in ähnlicher Weise, jedoch mit anderen Hilfsmitteln ausschließlich Gewichtszu- oder -abnahmen registriert, hatte Herr [illegible] bereits konstruiert. Vgl. Der Mechaniker. Nr. 13. 1910.

der Wagschale liegend, zu treiben beginnt. Auf die leere Wagschale gibt man so viele Gewichte unter Benutzung eines Reiters, bis beide Wagschalen ganz im Gleichgewicht sind, d. h. bis der Zeiger der Wage in Gleichgewichtslage um den Nullpunkt schwingt. Diese Einstellung wird erst vorgenommen, nachdem die Knolle einige Zeit im Gehäuse der Wage auf den Schalen gestanden hat. Bei der Einstellung wird genau so verfahren, wie bei jeder analytischen Wage.

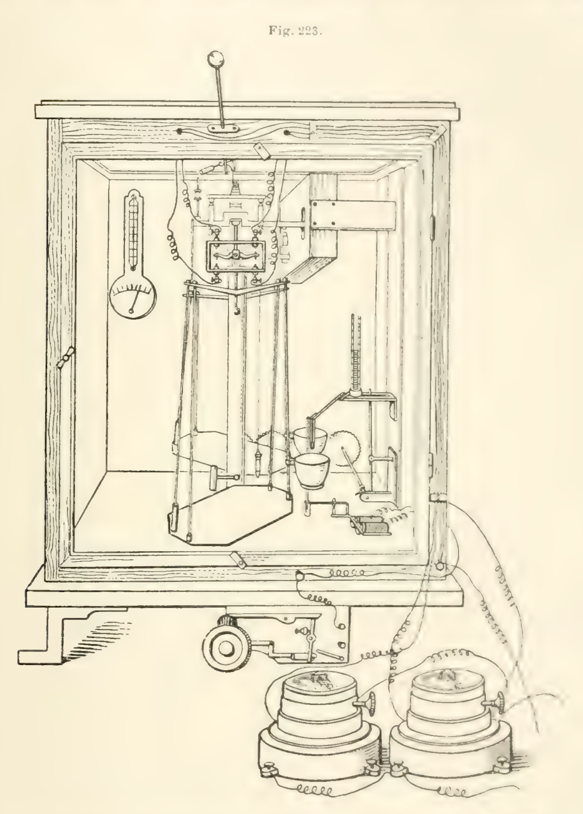
Der Balken der Wage trägt in der Verlängerung der Mittelschneide einen Planspiegel, dessen Fläche sich durch eine Blende vergrößern und verkleinern läßt. Dieser Spiegel, der von einem Gehäuse umgeben ist, steht in Ruhelage der Wage ganz senkrecht. Nachdem man die Wage eingestellt hat, wird sie arretiert. Dann wird eine in etwa 2 *m* Entfernung befindliche, auf einem Stativ befestigte Glühlampe (Fig. 222 *a*) zum Leuchten gebracht. Diese wirft durch ein Fernrohr Strahlen auf den erwähnten Spiegel und dieser reflektiert sie auf sehr lichtempfindliches Papier, das auf einer Trommel aufgespannt ist. Diese dreht sich mittelst eines Uhrwerkes und legt in der Zeiteinheit einen genau bekannten Weg zurück. Nur ein Teil der reflektierten Strahlen gelangt auf das Papier der Trommel. Es ist nämlich eine Blende in den Weg der Strahlen eingeschaltet, die nur einen ganz feinen Spalt besitzt. Das durch diesen fallende Strahlenbündel zeichnet auf dem photographischen Papier einen feinen Punkt. Würde die Wage in Ruhelage verharren, dann würde eine horizontale Linie verzeichnet.

Sofort, nachdem die Glühlampe eingeschaltet ist, wird die Arretierung der Wage gelöst, und zwar jetzt mittelst eines Uhrwerkes. Dieses bewirkt, daß die mit ihm durch ein Zahnrad in Verbindung stehende Arretierungswelle soweit gedreht wird, daß die drei Exzenter, auf denen die Arretierungsvorrichtungen für die beiden Schalen und den Querbalken ruhen, den tiefsten Stand erreichen. Eine weitere Drehung wird durch eine Hemmungsvorrichtung verhindert. Nun schweben die beiden Schalen mit ihrer Last frei. Jede Veränderung der Gleichgewichtslage wird durch das erwähnte Strahlenbündel verzeichnet. Handelt es sich um Versuche, bei denen die Gewichtsveränderungen sehr rasch erfolgen, dann ist es ratsam, zuerst die Arretierung durch das Uhrwerk zu beseitigen und rasch zu beobachten, ob die Wage gut einsteht und dann erst die Glühlampe einzuschalten.

Wir wollen annehmen, daß die Knolle an Gewicht verliere. Sie soll sich auf der linken Schale befinden. Infolge dieser Gewichtsabnahme sinkt die rechte Schale immer tiefer. Der Wagbalken nimmt eine schiefe Stellung ein. Der Spiegel muß, da er mit dem Wagbalken fest verbunden ist, jeder Stellungsänderung desselben folgen. Das Strahlenbündel wird jetzt nicht mehr horizontal verlaufen, sondern der „Lichthebel" wandert immer weiter nach oben. Sobald genau 1 *dg* Verlust eingetreten ist, ereignet sich folgendes: Am einen Ende des Wagbalkens ist ein kleiner Querbalken frei schwebend angebracht. Dieser trägt an den freien Enden ganz kurze senkrechte Stäbchen. Ist 1 *dg* Gewichtsverlust eingetreten, dann berühren diese

senkrechten Stäbchen gleichzeitig zwei Kontakte. Dadurch kommt es zur Schließung eines bisher unterbrochenen Stromes. Die Kontakte stehen in Verbindung mit einem Relais (System *Siemens & Halske*) und dieses mit einem Akkumulator. Durch das Schließen des Stromes kommt es zum Umlegen des Relais. In diesem Augenblicke wird ein Elektromagnet be-

Fig. 223.



Seitenansicht der Gewichtszu- und -abnahmen automatisch registrierenden Wage.

tätigt, der einen gegenüberliegenden Anker anzieht. In der Fig. 223 erkennt man diese im Wagegehäuse liegende Einrichtung. Man sieht ferner über dem Elektromagneten eine geschlitzte Säule. Diese ist mit 1 *dcg*-Gewichtsstücken gefüllt. Diese bestehen aus Aluminiumplättchen. Von der Basis, auf der die Säule ruht, führt eine schräggestellte Bahn nach abwärts. Sie

verzweigt sich in zwei getrennte Bahnen. Jede führt nach einem Becherchen, von denen je eines auf jeder Seite der Wage an einem der Träger der Schalen befestigt ist. In unserem Beispiel muß das verloren gegangene Dezigramm links ersetzt werden, d. h. es muß 1 *dg* in das linke Becherchen geworfen werden. Der erwähnte Elektromagnet hat durch das Anziehen des Ankers bewirkt, daß am Ende der erwähnten schrägen Bahn eine Klappe aufgestellt wird. Diese gibt dem fallenden Gewichte die Richtung an.

Unmittelbar mit der Betätigung des erwähnten Elektromagneten ist ein zweiter Elektromagnet mit Strom versehen worden. Er zieht auch einen Anker an. Dadurch wird die eingangs erwähnte Hemmung des Uhrwerks aufgehoben. Das Uhrwerk dreht die Arretierungswelle. Die Wage wird arretiert. In diesem Momente fällt das Dezigrammgewicht in die entsprechende Schale. Eine kleine, durch das Uhrwerk vorwärts getriebene Leiste hat das unterste Gewicht der Säule auf die schiefe Bahn gestoßen. Die Arretierung ist nur eine momentane. Die Welle dreht sich weiter.

Die Arretierung hat bewirkt, daß der Kontakt der senkrechten Stäbchen aufgehoben worden ist. Infolgedessen wird der Strom unterbrochen und die beiden Elektromagnete ziehen die entsprechenden Anker nicht mehr an. Die Arretierungswelle wird wieder in dem Momente durch die oben erwähnte Hemmung festgehalten, in dem die Exzenter ihre tiefste Stellung erreicht haben. Die Wage schwebt wieder frei in Gleichgewichtslage und wieder beginnt der gleiche Vorgang, wie er oben geschildert wurde, falls die Knolle wieder an Gewicht verliert. Jedesmal wird auf dem lichtempfindlichen Papier eine Kurve aufgezeichnet und jedesmal, wenn 1 *dg* verloren gegangen ist, wird die Wage auf den Nullpunkt zurückgeführt. Wir können für jeden Zeitpunkt genau ablesen, wie groß der Verlust war. Es kann auf 1 *mg* genau abgelesen werden.

Nimmt die Knolle dagegen an Gewicht zu, dann sinkt in unserem Beispiel die linke Schale immer tiefer. Der Lichthebel schreibt nunmehr eine nach abwärts gerichtete Kurve. Sobald die Zunahme 1 *dg* beträgt, so wird jetzt der obere Kontakt durch die senkrechten Stäbchen des am Ende des Wagbalkens aufgehängten, reiterartigen Querbalkens berührt. Diesmal wird ein anderes Relais betätigt und bewirkt, daß derjenige Elektromagnet mit Strom versehen wird, der jenen Anker anzieht, der die Hemmung für das Uhrwerk beseitigt. Am Ende der schiefen Bahn, auf der die Gewichte in die Becherchen rollen, wird diesmal keine Klappe aufgestellt. Infolgedessen fällt nunmehr das Gewicht in das rechte Becherchen. Im übrigen funktioniert die Wage in derselben Weise, wie es oben geschildert worden ist.

Die Trommel hat eine Umlaufzeit von 144 Stunden. Das Auswechseln des photographischen Papieres und das Neueinstellen des Versuches nehmen höchstens 5 Minuten in Anspruch. Der Versuch kann dann sofort weiter fortgeführt werden. Sollten noch geringere Unterbrechungen erforderlich sein, so ließen sich diese durch eine zweite Trommel auf ein Minimum reduzieren.

Die mit dieser Wage erhaltenen Resultate können direkt kontrolliert werden. Es muß die Zahl der Kurven natürlich mit der Zahl der gefallenen Dezigrammstücke übereinstimmen. Ferner muß sich nach Fortnahme der Gewichte aus den Bechern der Gewichtsunterschied auf beiden Seiten mittelst der entsprechenden Gewichte ausgleichen lassen. Endlich notiert man sich ganz genau die Zeitpunkte, in denen man eine Auslösung beobachtet hat. Man wird immer während des Tages ab und zu einmal das Zustandekommen eines Kontaktes beobachten. Der Zeitpunkt muß mit dem Aufhören bzw. dem Beginn der entsprechenden Kurve ganz genau übereinstimmen. Derartige Kontrollen sind unerläßlich. Ferner muß man von Zeit zu Zeit sich davon überzeugen, daß der Kontakt wirklich in dem Momente zustande kommt, in dem 1 *dcg* Verlust oder Zunahme eingetreten ist. Übrigens zeigt die Kurve ganz von selbst jede Störung an. Selbstverständlich muß ferner nach dem Aufwerfen des Gewichtes und erfolgter Beseitigung der Arretierung die Wage genau um den Nullpunkt schwingen bzw. auf diesem stehen.

Ich habe bis jetzt außer Versuchen mit Fischen und Axolotln solche mit Zwiebelpflanzen ausgeführt und z. B. über 1000 Stunden die Entfaltung der Blüten der Herbstzeitlose und von Arum beobachtet. Es war interessant zu beobachten, wie zunächst die Zwiebel ganz regelmäßig an Gewicht verlor. Erst, wenn die Blütenstiele sich mehr und mehr entwickelten und die Oberfläche der ganzen Pflanze mehr und mehr zunahm, erfolgte ein rascherer Gewichtsverlust. Die Färbung der Blüten und das Ergrünen der Blätter bedingte eine erhebliche Verlangsamung der Gewichtsabnahme. Interessanterweise fand kein erheblicher Gewichtsverlust statt, als einzelne Blüten ziemlich rasch verwelkten. Offenbar stieg die Flüssigkeit in die Zwiebel zurück. Bei Arum zeigte sich regelmäßig während der Periode der fast plötzlichen Entfaltung der Blüte eine Gewichtszunahme.

Es ist klar, daß nur sehr lange Beobachtungszeiten zu einwandfreien Resultaten führen können. Jedes einzelne Resultat muß durch weitere Versuche nachgeprüft werden. Man muß zu ergründen suchen, worauf bestimmte Gewichtsschwankungen zurückzuführen sind. Beim Versuch mit dem Axolotl ist z. B. festzustellen, ob die Bewegungen, das Luftholen, die Ausscheidung der Stoffwechselendprodukte usw. Einfluß auf die Gewichtsveränderungen haben.

Der große Vorzug der hier mitgeteilten Art der Beobachtung liegt in der ununterbrochenen Gewichtsregistrierung. Es kann der Beobachtung nichts verloren gehen. Täuschungen sind ausgeschlossen oder sie lassen sich jedenfalls durch Kontrollversuche ausmerzen.

Ich habe die Absicht, noch mancherlei Probleme mit der geschilderten Wage in Angriff zu nehmen. Vor allem interessiert mich der Verlauf der Gewichtskurve nach verschiedenartiger Ernährung und unter verschiedenen Bedingungen. Sobald sich die Versuche auf Warmblüter übertragen lassen, wird die Zahl der Fragestellungen eine sehr große. Vorläufig stören noch die Bewegungen der Warmblüter. Die Bewegungen der Wassertiere sind

ohne jeden Einfluß auf die Wage, dagegen bewirken hüpfende und springende Tiere Schwingungen, die sehr stören. Es sind Versuche im Gange, um den Einfluß der Eigenbewegungen der Tiere auszuschließen. Die Wage kann natürlich stark vergrößert werden, so daß auch Versuche am Menschen möglich sind.

Von Interesse wird es sein, winterschlafende Tiere zu beobachten oder z. B. den Verpuppungsprozeß von Schmetterlingen und die Periode vor und während des Ausschlüpfens der Schmetterlinge zu verfolgen. Vor allem bietet die Pflanzenwelt eine Fülle von Problemen. Endlich beabsichtigte ich, physikalisch-chemische Probleme mit der Wage zu lösen.

Die Mikroluftanalyse und ihre Anwendungen.

Von **August Krogh**, Kopenhagen.

Das Prinzip der mikrogasanalytischen Technik beruht auf der wohlbekannten Tatsache, daß kleine Luftblasen in einer Flüssigkeit sich ungefähr so wie etwa halbflüssige Fetttropfen verhalten und sehr leicht z. B. von Gefäß zu Gefäß überführt werden können. Die Handhabung gestaltet sich daher als von der gewöhnlichen gasanalytischen Technik grundsätzlich verschieden. Wie sich die gewöhnliche Luftanalyse bei Verkleinerung der Menge unter etwa 10 cm^3 immer schwieriger und mit weniger Genauigkeit durchführen läßt und mit Mengen unter 1 cm^3 kaum mehr möglich ist, hat die Mikromethode eine obere Grenze bei der Luftmenge, welche nicht mehr als ungeteilte Luftblase gehandhabt werden kann.

Die mikroanalytische Methode ist dann wiederum verschieden, je nachdem man eine Luftblase von 20 bis 1 mm^3 oder eine solche von 1 bis 0·01 mm^3 zu analysieren hat. Im ersten Falle mißt man die Luftmenge in einer eingeteilten Kapillarröhre von entsprechendem Durchmesser (0·5 bis 0·2 *mm*), im zweiten aber wird die Luftblase als Kugel betrachtet und unter dem Mikroskope direkt gemessen. Die letztere Form der Analyse nenne ich mikroskopische Gasanalyse. Die erstere wird einfach Mikroanalyse genannt.

I. Die Mikrogasanalyse.[1]

Der Apparat[2] (Fig. 224) besteht aus einer in Millimeter geteilten Kapillarröhre, gewöhnlich von 0·25 *mm* lichter Weite. Für einige, unten zu besprechende Zwecke kann es nützlich sein, eine etwas weitere Röhre zu benützen. Über 0·5 *mm* Weite hinauszugehen ist jedoch nicht ratsam, weil das nur Schwierigkeiten bei den Manipulationen bereitet und die Genauigkeit nicht fördert. Röhren unter 0·2 *mm* können zwar benutzt werden, beanspruchen aber die Gesichtsschärfe sehr stark. Die beiden Enden sowie auch der seitliche Ansatz *3* sind zu kleinen Trichtern erweitert. Der obere Trichter *2* bleibt aber verschlossen und dient nur zur Reinigung des Apparates. In den dritten Trichter ist eine Schraubenmutter mit Schraube aus Hartgummi eingefügt. Der ganze Apparat ist vollständig mit Wasser

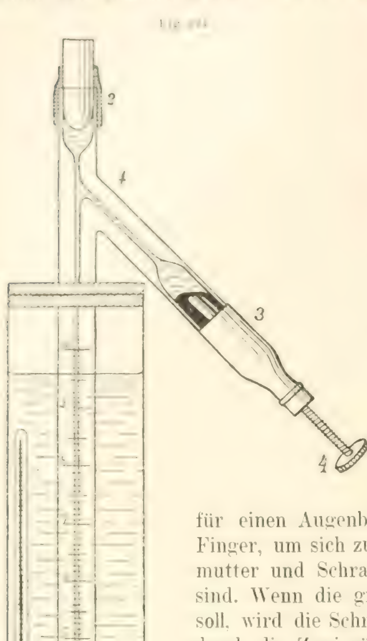
---

[1]) *Krogh*, On Micro-Analysis of Gases. Skand. Arch. Physiol. Vol. **20**. p. 279 (1908).

[2]) Von *F. C. Jakob*, Hauserplads, Kopenhagen, hergestellt.

gefüllt. Die graduierte Röhre ist mit einem Wassermantel umgeben, in welchem auch ein Thermometer angebracht ist. Der Mantel wird nicht ganz mit Wasser gefüllt. Mittelst der eingeschlossenen Luft kann dann das Wasser durchgemischt werden.

Fig. [illegible]



Um den Apparat gebrauchsfertig zu machen wird er zuerst oben geöffnet und die Schraube herausgenommen. Durch die Schraubenöffnung wird dann der Trichter *3* mit Wasser gefüllt und die mit Schweineschmalz gut eingefettete Schraube wieder eingesetzt. Jetzt wird der Analysenapparat zweckmäßig mit der Reinigungsflasche (Fig. 225) und diese mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Man füllt ihn ganz mit Wasser und verschließt für einen Augenblick die obere Öffnung mit dem Finger, um sich zu vergewissern, daß die Schraubenmutter und Schraube vollkommen dicht eingesetzt sind. Wenn die graduierte Röhre gereinigt werden soll, wird die Schraube etwas zurückgedreht und dadurch die Zweigröhre *4* mit Luft gefüllt, um das Eindringen der Reinigungsflüssigkeit in den Trichter *3* zu verhindern. Frisch hergestellte und daher noch heiße 25%ige Schwefelsäure oder Kaliumbichromat in 25%iger Schwefelsäure wird dann in den oberen Trichter hineingefüllt und durchgesaugt. Nachher wird mit Wasser nachgespült, und schließlich der ganze Apparat mit Wasser gefüllt, aus der Reinigungsflasche herausgenommen und oben verschlossen.

Um den Apparat zu prüfen wird eine ziemlich große Luftblase mittelst Pipette in den unteren Trichter *1* hineingebracht und ungefähr 100 *mm* in die Röhre hinaufgezogen. Der Apparat wird dann umgedreht (*1* nach oben). Die Luftblase bricht an dem Röhreneingang ab und steigt empor. Wenn notwendig wird Wasser nachgefüllt. Beim Prüfen überzeugt man sich zuerst, daß die Luftblase durch die

Schraube leicht beweglich ist, daß sie sofort still steht, wenn nicht gedreht wird, daß sie, selbst bei ziemlich schneller Bewegung nicht in zwei oder mehrere getrennte Luftsäulen aufgelöst wird. In den Trichter gebracht muß die Luftblase ganz rund sein und nicht an das Glas haften. Zuletzt wird mittelst Lupe nachgesehen, daß nirgendswo Wassertropfen an die Röhrenwand innerhalb der Luftsäule haften bleiben, wenn letztere hin und zurück bewegt wird. Die Bewegung der Luftsäule in der Kapillarröhre darf bei dieser Probe sowie bei Analysen nicht zu geschwind sein. Sonst wird auch in der reinsten Röhre eine Wasserschicht an der Wand hängen bleiben und die Resultate fälschen. Eine Geschwindigkeit von etwa 5 *mm* pro Sekunde ist passend gefunden.

Besteht der Apparat diese Proben nicht, muß wiederholt gereinigt werden. Es kann zuweilen notwendig sein, Kaliumbichromat in siedender 25%iger Schwefelsäure zu benutzen, und es geht auch an, besonders in den 0·5 *mm*-Röhren einen dünnen Nickeldraht hindurch zu schieben. Alkalien dürfen auf keinen Fall für die Reinigung verwendet werden.

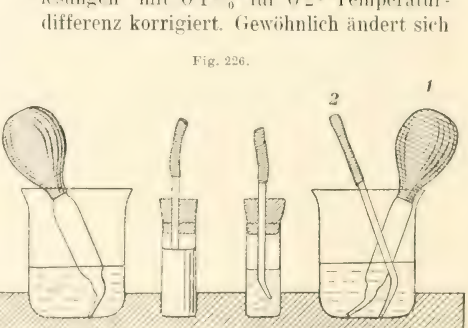
Für den Gebrauch montiert man den Apparat auf ein Stativ, so daß der Röhrenhalter mit dem Apparat sich um eine horizontale Achse drehen kann. Am bequemsten ist es, wenn er in jeder Lage ungefähr in Gleichgewicht ist. Das Analyseverfahren wird eingeübt, indem man eine große Blase aus atmosphärischer Luft mit der Saugpipette (Fig. 226, *2*) in den Trichter einführt. Eine passende Länge derselben wird in die graduierte Röhre hineingesaugt und der Rest abgebrochen. Das untere Ende der Luftsäule wird dann bei vertikaler Stellung des Apparates ungefähr auf 0 gebracht und die Länge abgelesen. Zum Ablesen benützt man zweckmäßig eine Lupe, die in einem kleinen rechteckigen Holzklotz montiert ist (Fig. 224, *2*). Der Klotz wird an das Glas angelegt und so beim Visieren der Parallaxefehler vermieden. Bei dieser sowie bei allen folgenden Ablesungen wird auch das Thermometer auf 0·1° abgelesen und der Stand notiert. Nach der Ablesung wird die Kohlensäureabsorption vorbereitet. Der Apparat wird mit dem Trichter schräg nach oben gedreht (Fig. 227). Die Luftsäule wird bis dicht vor dem Trichter hervorgeschoben und jetzt das Wasser so vollständig wie möglich mittelst Saugpipette aus dem Trichter entfernt. Dies ist notwendig, weil die Absorptionsflüssigkeiten mit Wasser vermengt mit Luft übersättigt werden und beim Abgeben von dieser Luft während der Absorption zu groben Täuschungen Veranlassung geben könnten. Mittelst Pipette wird jetzt der Trichter mit 10%iger Kali- oder Natronlauge gefüllt. Der Apparat wird nach der Stellung (Fig. 228) herumgedreht und die Luftblase langsam nach unten geschraubt. Es ist sehr wichtig, daß sie nie aus der graduierten Röhre kommt. Gerät etwas von den alkalischen Absorptionsflüssigkeiten in die Röhre hinter der Luftblase, ist die Analyse verloren und der Apparat muß gereinigt werden. Um alles zu absorbieren wird die Luftsäule ein paar Mal etwa 5 *mm* hin und her geschraubt. Die ganze Absorption dauert höchstens eine halbe Minute. Die Luftblase wird dann zurückgeschraubt, und wenn das untere Ende

eben in die Kapillare hineingekommen ist, wird der Trichter mittelst der Spülpipette *1* mit eben angesäuertem Wasser ausgespült. Der Apparat wird dann vertikal gedreht, die Luftblase wieder auf 0 gebracht und Länge und Temperatur abgelesen.

Die Sauerstoffabsorption wird genau wie die Kohlensäureabsorption bewerkstelligt. Nur verwendet man statt 10%iger Lauge eine Lösung von Pyrogallol in konzentrierter Kalilauge (100 *g* Kalihydrat Nr. 2, nicht mit Alkohol gereinigt, auf 60 cm^3 Wasser). Am bequemsten wird die konzentrierte Kalilauge vorrätig gehalten. Man gibt dann $\frac{1}{2}$—1 *g* Pyrogallol — es kommt auf die Menge nicht sehr an — in die kleine Flasche, füllt mit Kalilauge auf, verschließt und schüttelt um, bis alles aufgelöst ist. In dem Fläschchen ist die Lösung bei Luftabschluß unbegrenzt haltbar.

Die Berechnung der Analysen ist sehr einfach und geschieht am leichtesten mittelst eines Rechenschiebers. Der Barometerstand ändert sich nie merklich während der wenigen Minuten (ca. 5), die eine Analyse dauert. Wenn sich die Temperatur geändert hat, werden die entsprechenden Ablesungen mit 0·1% für 0·2° Temperaturdifferenz korrigiert. Gewöhnlich ändert sich

Fig. 226.



die Temperatur entweder gar nicht oder doch so wenig, daß die Änderung unberücksichtigt bleiben kann.

Beispiel: Analyse von atmosphärischer Luft

	Erste Ablesung	Nach CO_2-Absorption	Nach O_2-Absorption
Oben	93·4	93·7	73·9
Unten	0·2	0·3	0·0
	93·2	93·4	73·9
Tp.	17·3°	17·6°	17·8°
	Korrigiert	93·25	73·8

$$CO_2 = -0·05\ mm = 0\%.\ O_2 = 19·45\ mm = 20·9\%.$$

Die erreichbare Genauigkeit ist abhängig 1. von der Sauberkeit der Kapillarröhre. Dieselbe muß, wie gesagt, immer ganz rein sein, wenn man zuverlässige Analysenresultate zu erreichen wünscht. Es empfiehlt sich nach dem Gebrauch eine kleine Luftblase (10—20 *mm*) hineinzunehmen,

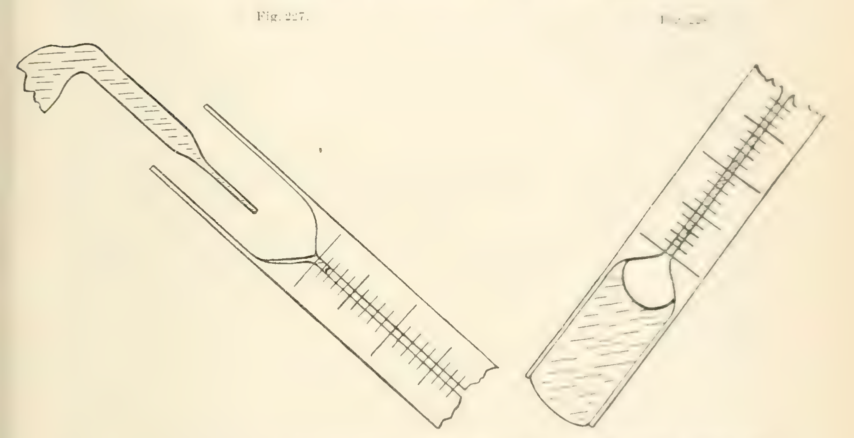


Fig. 227. Fig. 228.

dann den Trichter mit Bichromatlösung zu füllen und die Lösung hinter der Luftblase emporzusaugen. Die Luftblase soll es verhindern, daß die saure Lösung ganz nach oben diffundiert und z. B. in die Trichter 2 und 3 hineingelangt.

2. Wenn der Apparat rein ist und die Vorschriften genau befolgt werden, hängt die Genauigkeit mit Bezug auf Sauerstoff und Stickstoff nur von der Ablesungsgenauigkeit ab, und wenn man Gasblasen von etwa 100 *mm* Länge analysiert, kann man eine Genauigkeit von ± 0·1% erreichen. Wenn das zu analysierende Gas Kohlensäure enthält, werden die Fehler, besonders im kleinsten Apparate, oft größer: ± 0·2%. Falls Gas genug vorhanden ist, wird es dann vorteilhaft, die weitere Kapillare von 0·5 *mm* Durchmesser zu benutzen.

Als Genauigkeitsbeispiel gebe ich die folgenden kleinen Reihen von Analysen an 4 verschiedenen Gasgemischen.

Atm. Luft O_2-%	O_2-%	CO_2-%	CO_2-%
20·95	22·05	0·4	10·1
21·05	22·05	0·6	9·6
21·1	21·85	0·7	9·8
20·95	21·9	0·5	10·0
		0·55	
Mittel 21·01	21·96	0·55	9·87

In der gewöhnlichen Gasanalyse benutzt man Kontrollanalysen von Gasmischungen von bekannter Zusammensetzung (in der Regel atm. Luft), um etwaige Fehler an dem Apparate zu entdecken. Wenn der Apparat in Ordnung ist, ist es nicht leicht, ernstliche Fehler bei der Analyse zu begehen, ohne es zu bemerken. Bei der Mikroanalyse liegt die Sache ganz anders. Kontrollanalysen sind zwecklos, weil der Apparat nicht leicht solcher Weise in Unordnung sein kann, daß er konstant falsche Resultate gibt. Dagegen kann man sehr leicht, ohne es zu bemerken, bei der einzelnen Analyse einen Fehler begehen, welcher das Resultat fälscht. Wenn z. B. ein Staubpartikelchen mit den Reagenzien oder dem Spülwasser in den Apparat gelangt und an dem Meniskus haften bleibt, wird das leicht zu einer groben Entstellung führen. Ferner geschieht es zuweilen, besonders wenn Blut oder andere organische Flüssigkeiten im Apparate sind, daß sich eine kleine Gasblase vom oberen Ende der Luftsäule loslöst und emporsteigt, ohne daß man es bemerkt. Wenn es irgend möglich ist, sollte man daher immer Doppelanalysen machen, und nur wenn diese genügend übereinstimmen, das Resultat als gesichert betrachten. Dies ist um so mehr zu empfehlen, weil die einzelne Analyse ja nur sehr kurze Zeit beansprucht.

II. Die mikroskopische Gasanalyse.[1])

Für diese Analyse sind erforderlich:

1. Ein Mikroskop mit schwachen Vergrößerungen (Objektivbrennweiten 2"—½" = 50—12 *mm*) und mit Okularschraubenmikrometer versehen. Die gewöhnlichen Okularmikrometer sind nicht anwendbar, aber man kann sich ohne das Mikrometer behelfen, wenn man mittelst Zeichenapparats das Bild der zu analysierenden Luftblase auf eine Papierfläche projiziert und hier mittelst Zirkel den Diameter ausmißt.

2. Ein Analysentrog aus Metall oder Glas bis 10 *mm* hoch und ungefähr von den Dimensionen eines englischen Objektträgers. Wenn der Trog aus Metall hergestellt ist, wird im Boden ein Loch gebohrt und ein Objektträger mittelst Paraffin (70° Schmelzpunkt) über den Boden gekittet. Zum Trog gehört ferner eine Brücke aus zwei gleichen Messingklötzchen und einem darüber gekitteten schmalen Glasstreifen.

[1]) *A. Krogh*, Methods of Microscopical Gas Analysis. Skand. Arch. Physiol. Vol. **25**. p. 188 (1911). — *A. Krogh*, Composition of Air in Tracheal System of Insects. Ibid. Vol. **29**. p. 29 (1913).

3. Eine Einrichtung zur mechanischen Hervorführung der Reagenzienpipetten (Fig. 228).[1]

4. Reagenzienpipetten aus Glas stellt man sich am bequemsten selbst her. Eine passende Glasröhre von 5 *mm* Dicke wird in der Flamme ausgezogen bis zu einer Dicke von ungefähr 1 *mm*. In gewisser Höhe über einer kleinen Flamme, die man ausprobieren muß, gelingt es dann sehr leicht, die ausgezogene Kapillare weiter auszuziehen und beliebig zu biegen. Am oberen Ende werden die Pipetten mit Ebonitschrauben versehen, die man bequem mittelst dickwandigem Gummischlauch aufsetzt.

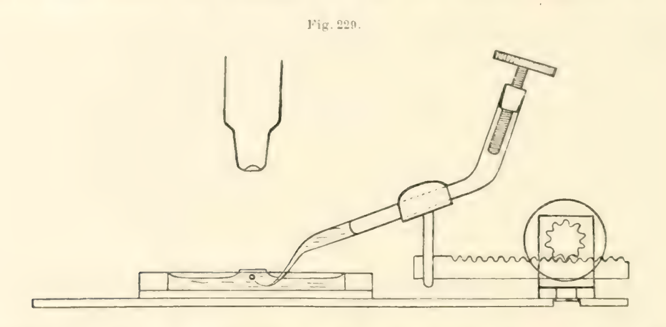
5. Als Reagenzien verwendet man zum Füllen des Troges Glyzerin. 200 cm^3 werden mit 1 Tropfen Normalsalzsäure angesäuert und gut mit Luft durchgeschüttelt. Ferner hält man vorrätig Kalilauge, dessen spezifisches Gewicht ein wenig kleiner als das des Glyzerins ist (25 Gewichtsprozent). Die Absorptionsflüssigkeit für Kohlensäure wird durch Vermischen von 1 cm^3 dieser Kalilauge und 9 cm^3 Glyzerin hergestellt und wird z. B. mit Rosolsäure stark rot gefärbt. Um die Absorptionsflüssigkeit für Sauerstoff herzustellen, wird in eine kleine Flasche (20 cm^3) zuerst 0·2 *g* Pyrogallol gebracht, dann 2 cm^3 der Kalilauge und schließlich wird beinahe mit Glyzerin aufgefüllt. Das Ganze wird umgeschüttelt, gekühlt und dann nach Lüftung des Stopfens wieder geschüttelt, um die Flüssigkeit mit Stickstoff vollständig zu sättigen. Zuletzt wird Paraffinöl in 3—5 *mm* Schicht über die Absorptionsflüssigkeit gegossen, um weitere Absorption von Luftsauerstoff zu verhüten. In die Absorptionspipette für Sauerstoff wird immer ein wenig Paraffinöl mit aufgesaugt, und die Pipette wird auswendig nach der Füllung mit Fließpapier sorgfältig abgewischt, damit kein Öl in den Analysentrog gelangt. Es ist von Wichtigkeit, daß die Pyrogallollösung nicht durch frühzeitige Sauerstoffabsorption zu dunkel wird, da man dann den Gang der Absorption unter dem Mikroskop nicht mit genügender Sicherheit verfolgen kann.

Die Analyse geschieht in folgender Weise: Das Mikroskop muß auf einen genau horizontalen Tisch aufgestellt werden. Die Absorptionspipetten werden beschickt und am bequemsten in Glasflaschen bis zu dem Gebrauch aufgehängt. Der Trog wird mit angesäuertem Glyzerin gefüllt, bis zur Höhe der Glasbrücke, und auf den Mikroskoptisch gestellt. Die Gasblase, z. B. aus dem Bein eines Insekts, wird jetzt eingeführt und schnell in den Fokus gebracht und so eingestellt, daß man den Rand ganz scharf sieht. Am besten benutzt man eine so starke Vergrößerung, daß der Diameter der Luftblase $^1/_3$—$^1/_2$ des Gesichtsfeldes ausmacht. Man mißt jetzt mittelst des Mikrometers den Diameter so genau wie möglich und versichert sich durch wiederholtes Einstellen, daß die Gasblase sich nicht bewegt. Wenn das der Fall sein sollte, ist die Brückenunterfläche nicht wagrecht und die Aufstellung muß korrigiert werden.

[1]) Kann mit dem Analysentrog aus Metall von der Werkstätte des Laboratoriums Ny Vestergade, Kopenhagen, geliefert werden.

Nach der Messung führt man die Kalipipette vorsichtig hinein, bis die Mündung dicht unterhalb der Luftblase zu liegen kommt und setzt ein wenig Kaliglyzerin hinzu (Fig. 229). An der Farbe sieht man, daß die Absorptionsflüssigkeit wirklich in Berührung mit der Luftblase kommt. Nach der Absorption, welche ungefähr eine Minute beansprucht, mißt man aufs neue den Diameter der Luftblase und setzt dann die Sauerstoffabsorptionsflüssigkeit hinzu. Hier sieht man, falls Sauerstoff zugegen ist, die Absorption sich vollziehen, indem eine dunkelbraune Zone sich um die Luftblase nach und nach entwickelt. Wenn diese Zone wieder zu erblassen beginnt, ist die Reaktion zu Ende, und man kann zum dritten Male messen. Alle Messungen werden ohne Veränderung der Vertikaleinstellung des Mikroskops durchgeführt. Die Volumina sind mit den dritten Potenzen der ab-

Fig. 229.



gelesenen Diameter proportional. Am bequemsten benutzt man einen Rechenschieber mit spezieller dritter Potenzskala. Auf jeden Fall werden zuerst die dritten Potenzen der abgelesenen Diameter bestimmt, und erst danach die CO_2- und O_2-Prozente auf gewöhnlicher Weise ausgerechnet. Nach einer Analyse muß natürlich der Trog sorgfältig gereinigt werden.

Beispiel.

Analyse von atmosphärischer Luft.

Ablesungen	Rechts	11·47	11·67	11·15
	Links	4·45	4·67	4·64
	D =	7·02	7·00	6·51
	D^3 =	347	344	257

Differenz $CO_2 = 3$ $O_2 = 68$

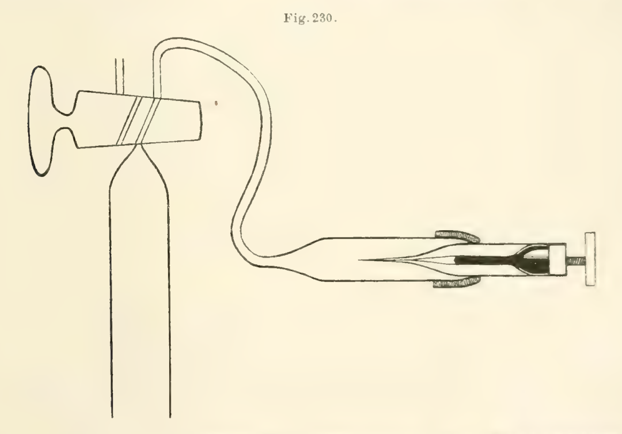
Prozent $CO_2 = 0·9\%$ $O_2 = 19·6\%$ $N_2 = 79·5\%$.

Die Genauigkeit der mikroskopischen Analyse ist natürlich nicht sehr groß. Man kann die Messungen mit einer Genauigkeit von ca. 0·3% machen. Da $(1 + a)^3$, wenn a klein ist, mit großer Annäherung gleich $1 + 3a$ gesetzt werden kann, entspricht dies einer Genauigkeit von zirka

1% in den Volummessungen. Wenn man atmosphärische Luft analysiert, läßt sich diese Genauigkeit auch tatsächlich erreichen. Eine Reihe von solchen Analysen haben einen durchschnittlichen Stickstoffprozent von 79·1 angezeigt und der mittlere Fehler der einzelnen Analyse betrug ± 1·3%. Wenn aber die Zusammensetzung der kleinen Gasblase von der der Atmosphäre abweicht, muß ein Diffusionsaustausch zwischen der Blase und dem Glyzerin stattfinden und größere Fehler entstehen. Diese Fehler sind aber bei der Anwendung einer Flüssigkeit wie Glyzerin auf ein Minimum herabgedrückt. Wenn man statt Glyzerin Wasser anwenden würde, würden die analytischen Resultate ganz illusorisch werden. Die Fehler betreffen besonders die Kohlensäure, während die Sauerstoffresultate auch bei sehr abweichender Zusammensetzung der Gasblase recht brauchbare werden können.

Die Analysen von bekannten Luftgemischen werden folgendermaßen bewerkstelligt. Das Gemisch wird in einer Gassammelröhre über Queck-

Fig. 230.



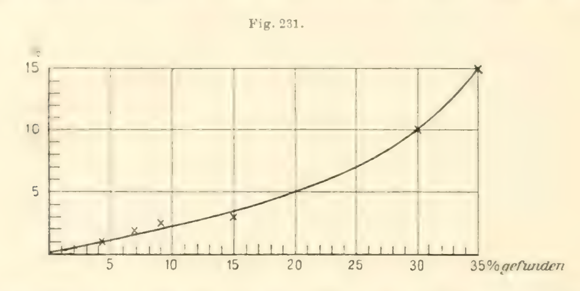
silber hergestellt und nötigenfalls umgeschüttelt. Ein Mikrogasometer macht man sich aus einer dickwandigen Glaskapillare mit höchstens ½ *mm* lichte Weite. An einem Ende wird eine gewöhnliche Glasröhre angeschmolzen und darin eine Hartgummischraubenmutter mit Schraube eingekittet. Das Ganze wird mit Quecksilber gefüllt und jetzt die Kapillare möglichst fein ausgezogen. Die lichte Weite der Spitze darf 0·01 *mm* nicht übersteigen. Aus dem Gasrezipienten wird Luft in langsamem Strom ausgetrieben. Das Mikrogasometer wird bis in die Spitze mit Quecksilber gefüllt, wie in der Fig. 230 gezeigt, angebracht und die Schraube zurückgedreht. Wenn es genügend gefüllt ist, preßt man langsam Luft aus und zieht es dabei zurück. Es wird für einen Augenblick mit der Spitze in Glyzerin getaucht und wird dadurch verschlossen. Aus diesem Gasometer kann man dann kleine Luftblasen für Analysen unter der Brücke hervorpressen.

Eine Reihe von Analysen von bekannten Kohlensäuregemischen haben folgendes ergeben:

CO_2-Prozent gegeben	gefunden	Mittel gefunden	Korrektion
50·4	35	35	15
39·6	29·0, 31·3	30	10
17·8	14·5, 14·8, 15·4, 14·9	15	3
11·5	8·5, 9·2	9	2·5
9·5	7·4	7·5	2
7·5	6	6	1·5
4·9	3·7	4	1

Aus diesen Resultaten läßt sich eine Korrektion ermitteln, welche in Fig. 231 graphisch wiedergegeben ist, und die man zu den direkt gefundenen Kohlensäureprozenten hinzuaddieren muß. Es versteht sich von selbst, daß diese Korrektion nur Gültigkeit haben kann, wenn die Luft-

Fig. 231.



blase nicht vor der Analyse umherbewegt worden ist, und man die Analyse mit normaler Schnelligkeit nach Hineinbringen der Luftblase macht. Die Korrektion hängt wahrscheinlich auch von der Größe der Luftblase ab.

Analysen von Sauerstoffgemischen haben ergeben, daß man bei solchen mit 80—90% O_2 2—3% zu wenig findet. Bei gewöhnlichen in der Natur vorkommenden Gasgemischen kann daher die Korrektion vernachlässigt werden.

III. Die Anwendungen der Mikro- und mikroskopischen Gasanalysen.

Die Analysenmethoden für ganz kleine Luftmengen können für zwei sehr verschiedene Zwecke benutzt werden. Erstens um die Zusammensetzung von Luft, welche nur in kleinen Mengen zu haben ist, zu ermitteln und zweitens um die Spannung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen zu bestimmen.

A. Die erste Anwendung erfordert deshalb eine gewisse Vorsicht, weil die Zusammensetzung von kleinen Luftblasen sehr leicht durch Diffusion verändert wird, und zwar besonders mit Bezug auf die Kohlensäure. Man soll daher die Gasblasen so wenig und so kurz wie möglich in Berührung mit fremden Flüssigkeiten lassen. Man soll eine so große Gasblase wie möglich nehmen und dann von dieser eine passende Menge in die Kapillarröhre hineinziehen und für die Analyse verwenden.

Wenn das geht, bringt man die Gasblase direkt in den Trichter des Mikroapparates hinein und saugt sie sofort langsam in die Röhre hinauf. Gewöhnlich läßt man den Trichter des Apparates in einem Trog oder Schale tauchen und macht hier die Luftblase direkt unter dem Trichter frei. Schale und Trichter können entweder mit Wasser oder aber mit Glyzerin gefüllt sein.

Die Sauerstoffwerte können schon über Wasser, wenn man einigermaßen schnell arbeitet, und eine nicht allzu kleine Luftblase zur Untersuchung bekommt, vollkommen richtig werden, selbst wenn die Zusammensetzung stark von der Atmosphäre abweicht. Ich habe z. B. für Bombenstickstoff mit 0·0% CO_2 und 0·48% O_2 gefunden 0% CO_2 und 0·5% O_2.

Wenn man kohlensäurehaltige Gasblasen über Wasser analysiert, muß man genau darauf achten, daß keine Spur Alkali zugegen ist. Man spült daher mit angesäuertem Wasser und macht am besten die Luftblase bei eben saurer Reaktion frei. Trotzdem bekommt man immer zu niedrige Werte. Ich habe z. B. in 4 Analysen von 5 mm^3 Blasen aus Luft mit 5·9% CO_2 5·4, 5·3, 4·9, 4·9% CO_2 gefunden. Dabei hatte ich die ersten Luftblasen sehr groß (30 mm^3 oder mehr) genommen, die beiden letzten kleiner.

Weit bessere Resultate bekommt man, wenn man die für die Analyse bestimmte Luftblase über Glyzerin aufsammelt. Zu diesem Zweck wird der Trichter nach Ausspülung mit angesäuertem Wasser vollständig entleert, wie es für die Einfüllung von Absorptionsflüssigkeit geschieht. Glyzerin wird dann eingefüllt, der Apparat wird sofort gedreht und der Trichter dabei in einen passenden Trog mit Glyzerin eingetaucht. Mit der Schraube wird ein wenig Wasser aus der graduierten Röhre gepreßt, welches sich als kleine Kuppe über das Glyzerin lagert. Die Luftblase wird jetzt eingeführt und in die Röhre gezogen und nachher wird dann das Glyzerin genau wie die Absorptionsflüssigkeit ausgespült. Drei Analysen von Ausatmungsluft mit 5·72% CO_2 haben auf diese Weise analysiert 5·6, 5·5 und 5·6% CO_2 ergeben.

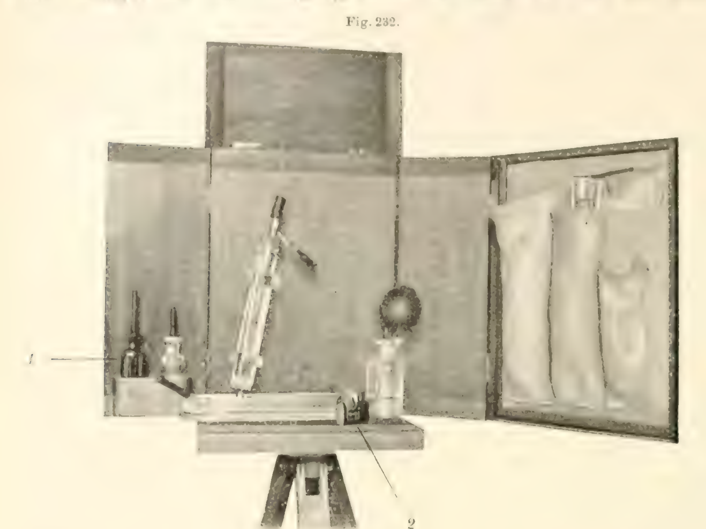
Die Mikroanalyse ist unter anderem für die Untersuchung von Schwimmblasengasen von kleinen Fischen (Stichlinge), für die Tracheengase von größeren Insekten, für die Luftmengen, die von tauchenden Insekten mitgeführt werden usw. verwendet worden.

Für die Anwendung im Freien, für Untersuchungen über die Luftzusammensetzung in den Schlupfwinkeln allerlei Tiere haben wir den Analysenapparat als portables Instrument in einem leicht tragbaren und

mit den nötigen Hilfsmitteln ausgestatteten Kasten montiert.[1] Der Kasten kann einem Stativ angeschraubt werden (Fig. 232).

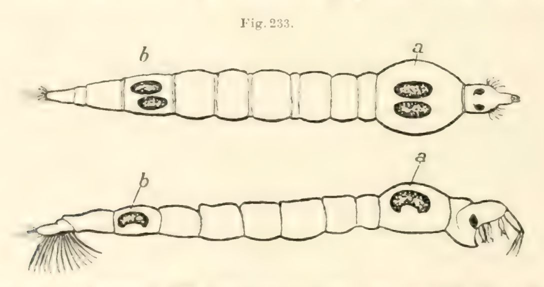
Die mikroskopische Analyse wird angewendet, wenn nur noch 1 mm^3 oder weniger Gas zur Verfügung steht. Ich habe sie z. B. zur Unter-

Fig. 232.



suchung der Gase in den trachealen Schwimmblasen von einer Mückenlarve (Corethra) angewendet.[2] Dieses Tier (Fig. 233) ist in Teichen häufig

Fig. 233.



und vermag sich mittelst der Schwimmblasen genau mit dem Wasser in Gleichgewicht zu setzen. Jedoch findet keine Gassekretion statt, wie in

[1] Kann von der Werkstätte des Laboratoriums Ny Vestergade, Kopenhagen, geliefert werden.

[2] On the Hydrostatic Mechanism of the Corethra Larva. Skand. Arch. Physiol. Vol. 25, p. 183 (1911).

der Schwimmblase von Fischen, sondern die Gasspannungen in den Blasen gleichen sich mit der Umgebung vermittelst Diffusion ziemlich schnell aus. Wenn z. B. eine Larve in Wasser mit 52% O_2 gesetzt war, fand ich nach einiger Zeit in den Schwimmblasen 48% O_2. Die Gase gelangen so zur Untersuchung, daß man eine Schwimmblase herausnimmt und mittelst Pinzette unter der Analysenbrücke zerdrückt. Man bekommt nur 0·01 bis 0·02 *mm*³ Gas. Die methodische Anwendbarkeit dieser Schwimmblasen wird unten S. 517 näher erörtert.

Ferner ist die mikroskopische Analyse an den gewöhnlichen Tracheen der Insekten angewendet worden, und zwar an den Tracheen der Beine.[1] Man faßt das ganze Bein nahe am Körper mittelst Pinzette an, drückt es stark zusammen und reißt es ab. Es wird sogleich in den Analysentrog gebracht. Die Tibia wird mit einer Schere durchschnitten und eine Luftblase mittelst Pinzette herausgepreßt. Eine ähnliche Methode könnte man gewiß auch, um die Tracheenluft von Pflanzen zur Analyse zu bekommen, benutzen.

Die Möglichkeiten der Analysen von sehr kleinen Gasmengen sind natürlich mit den gegebenen Andeutungen lange nicht erschöpft, und es wird sich unzweifelhaft mit der Ausdehnung des Verfahrens auf neue Gebiete das Bedürfnis nach passenden Modifikationen geltend machen. Solche werden sich wahrscheinlich meistens leicht nach den obigen Beispielen ausarbeiten lassen.

B. Bestimmung von Gasspannungen in Flüssigkeiten und Geweben mittelst Mikrotonometrie und Mikrogasanalyse.[2]

Die Spannung eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases ist gleich seinem Partialdruck in einem Gasgemisch, das sich in Diffusionsgleichgewicht mit der Flüssigkeit befindet. Die Totalspannung der in einer Flüssigkeit aufgelösten Gase ist selbstverständlich gleich der Summe der Partialspannungen und die Zusammensetzung eines Gasgemisches kann nur dann den Partialspannungen in einer Flüssigkeit entsprechen, wenn der Totaldruck des Gemisches richtig auf die Totalspannung eingestellt ist. Man bestimmt die Spannung, indem man den Diffusionsausgleich zwischen einer kleinen Gasblase und einer verhältnismäßig großen Menge Flüssigkeit bewerkstelligt. Die erste Aufgabe ist hierbei die Einstellung des Totaldruckes, die zweite die Ermittlung der Partialspannungen durch Analyse der Gasblase. Da die Gasspannungen in Flüssigkeiten von der Temperatur abhängig sind, muß der Diffusionsausgleich bei bestimmter und konstant gehaltener Temperatur stattfinden.

Die Gasspannungen in Flüssigkeiten werden zuweilen in Prozenten des Atmosphärendruckes, zuweilen in Millimeter Quecksilber angegeben. Um Verwechslungen, speziell mit Volumprozenten, vorzubeugen, ist es ratsam, Gasspannungen in Millimeter Quecksilber anzugeben.

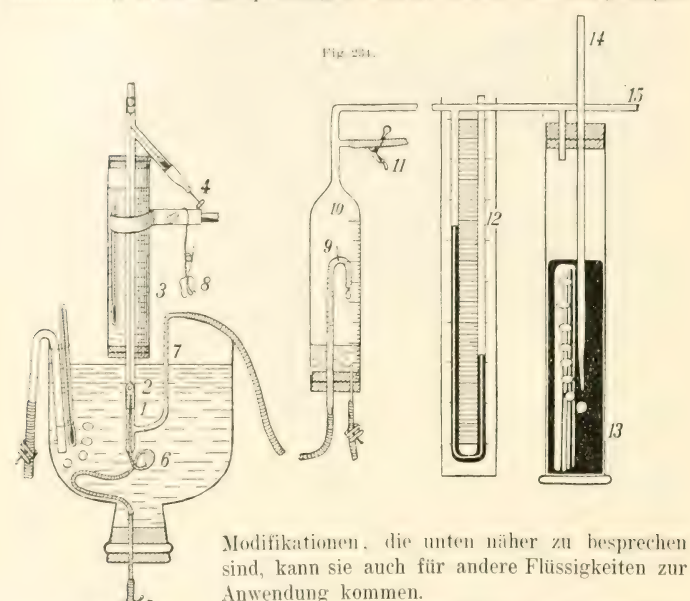
---

[1]) *A. Krogh,* On the Composition of the Air in the Tracheal System of some Insects. Skand. Arch. Physiol. Vol. **29**. p. 29 (1913).

[2]) *A. Krogh,* Some New Methods for the Tonometric Determination of Gas-Tensions in Fluids. Skand. Arch. Physiol. Vol. **20**. p. 259 (1908).

Die Einstellung des Totaldruckes erfolgt, indem man das Volumen der Gasblase von Zeit zu Zeit während des Diffusionsausgleiches mißt. Findet man dabei, daß sich das Volumen fortwährend vermindert, ist der Totaldruck in der Gasblase zu hoch und muß vermindert werden. Steigt das Volumen an, ist der Druck umgekehrt zu niedrig und muß erhöht werden, bis sich das Volumen bei beliebig lange fortgesetztem Diffusionsaustausch nicht mehr ändert. Die in Fig. 234 gezeigte Aufstellung ist für die Bestimmung von Blutgasspannungen benutzt worden und mit geringen Modifikationen, die unten näher zu besprechen sind, kann sie auch für andere Flüssigkeiten zur Anwendung kommen.

Fig. 234.



Das Blut strömt aus einer Arterie oder Vene durch den Schlauch *5* in das Tonometer *1, 2, 3,* bestehend aus dem Mikroanalyseapparat *3* und dem eigentlichen Tonometer, das auf Fig. 235 und 236 separat dargestellt ist. Das Blut kommt durch die sehr enge Öffnung der Röhre *1* in das Tonometer hinein. Dank der exzentrischen Stellung dieser Röhre wird der Blutstrom die Gasblase *2* ein wenig nach unten drücken und in Rotation, gewöhnlich auch in Oszillation versetzen. Das Blut fließt dann durch die Röhre *7* ab und wird im eingeteilten Gefäße *10* gesammelt. Dieses Gefäß steht mit dem Manometer *12*, dem Druckregulationsapparat *13* und durch *15* mit einer kleinen, für schwache Saugung eingestellten Wasserstrahlpumpe (oder anderem Luftverdünnungsapparat) in Verbindung. Die atmosphärische Luft hat durch die Röhre *14* Zutritt, und der Druck kann durch Auf-

und Niederschieben dieser Röhre beliebig unter dem Atmosphärendruck eingestellt werden. Nach bisherigen Erfahrungen ist die Totalspannung der gelösten Gase im kreisenden Blute immer etwas niedriger als der atmosphärische Druck. Der ganze Apparat wird vor dem Versuche mit ausgekochter isotonischer Salzlösung gefüllt und man überzeugt sich, daß außer der tonometrischen Blase von 3—5 mm^3 keine Luft sich in dem Apparate befindet. Man stellt den Druck ungefähr auf den zu erwartenden ein und läßt das Blut ca. 3 Minuten zufließen, indem man nötigenfalls mittelst des Schraubenquetschhahns 5 den Strom regelt. Nach 3 Minuten wird der Blutstrom abgestellt und die Luftblase in die Kapillare eingezogen und gemessen. Die Luftblase wird sogleich wieder heruntergebracht und dann erst das Blut zugelassen. Öffnet man zu früh für den Blutstrom, wird die Luftblase in mehrere kleine Blasen geteilt, die nicht wieder vereinigt

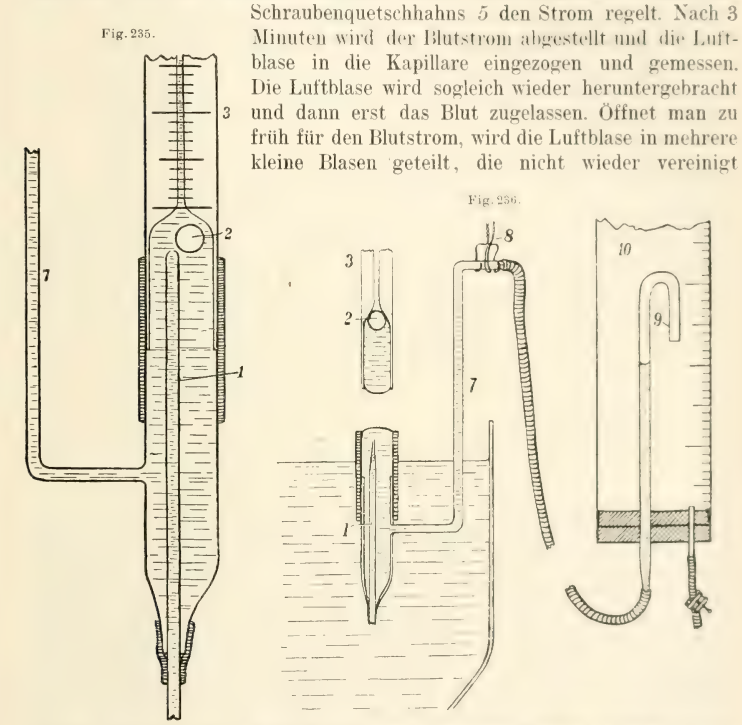


Fig. 235.

Fig. 236.

werden können. Nach einer Minute wird eine neue Messung vorgenommen. Hat sich dann die Länge nicht (oder jedenfalls nicht über 1 *mm*) geändert, ist der Druck richtig auf die Totalspannung eingestellt. Hat sich die Länge vergrößert, ist der Druck zu niedrig und vice versa. Man verändert dann den Druck, liest die Länge wieder ab, treibt die Blase nach unten und läßt wiederum Blut eine Minute zufließen, und so fort, bis man eine konstante Länge erhält. Jedenfalls muß die Blutdurchströmung mindestens insgesamt 5 Minuten dauern.

Wenn die Totalspannung solcherweise bestimmt worden ist, wird bei abgestelltem Blutstrom die Klemme *11* geöffnet, um Atmosphärendruck im Apparate herzustellen, und dann das Tonometer aus dem Wasser gehoben, bis die Röhre 7 sich in Klemme 8 bringen läßt. In dieser Höhe ist das Tonometer ein wenig unter der Mündung von der Röhre 2 (Fig. 236), und wenn man jetzt den Mikroanalysenapparat abnimmt, wird das Blut zurückfließen und das Schlauchstück des Tonometers füllen. Man kann dann sogleich den nächsten Analysenapparat einsetzen und eine neue Bestimmung machen, während die erste Luftblase analysiert wird.

Beispiel: Tonometrie von venösem Blut bei 37°.

Wasserdampftension 47 *mm*. Barometer 756 *mm*.

Nach	Minuten	Manometer	Länge der Blase
Nach 3 Minuten		Manometer — 30 *mm*	Länge der Blase 66·0 *mm*
„ 4	„	„ — 30	„ „ „ 63·3 „
		— 50	„ „ „ 64·9 „
„ 5	„	„ — 50	„ „ „ 63·4 „
		— 65	„ „ „ 64·6 „
„ 6	„	„ — 65	„ „ „ 65·3 „
„ 7	„	„ — 65	„ „ „ 66·1 „

Totalspannung der gelösten Gase nach dieser Bestimmung

$$756 - 60 - 47 = 649\ mm.$$

Die Analyse der Gasblase gibt: $CO_2 = 6·3\%$,
$O_2 = 4·1\%$,
$N_2 = 89·6\%$.

Die Gasspannungen sind somit: $CO_2 = 0·063 \cdot 649 = 41\ mm$.
$O_2 = 0·041 \cdot 649 = 27$ „
$N_2 = 0·896 \cdot 649 = 581$ „

Die Genauigkeit der Spannungsbestimmung hängt teils von der Totalspannungsbestimmung, teils von der Gasanalyse ab. Die mögliche Genauigkeit der Analysen ist oben erörtert worden. Sie beträgt $\pm 0·1\% = \pm 0·8\ mm$ für den Sauerstoff und Stickstoff $\pm 0·2\% = \pm 1·5\ mm$ für die Kohlensäure. Die Totalspannung kann sehr genau (bis auf $\pm 1\ mm$) bestimmt werden, wenn sie wenigstens 10 Minuten hindurch wirklich konstant ist. Das ist jedoch zumeist mit Bezug auf organische Flüssigkeiten nicht der Fall, und eine Genauigkeit von ± 5 oder $\pm 7\ mm$ muß gewöhnlich als befriedigend angesehen werden. Diese Genauigkeit ist erreicht, wenn sich die Länge einer Gasblase von $3-5\ mm^3 = 60-100\ mm$ nicht mehr als 1 *mm* pro Minute ändert.

Die Wirkung eines Fehlers in der Totalspannungsbestimmung ist für jedes einzelne Gas eine verschiedene. Diese Verschiedenheiten sind für die Anwendungen der tonometrischen Betrachtungsweise und Methode sehr wichtig, und es ist daher notwendig, etwas ausführlicher darauf einzugehen.

Wenn der Totaldruck in der Gasblase höher als die Totalspannung der gelösten Gase in der Flüssigkeit ist, wird immerfort Gas von der

Blase zu der Flüssigkeit abgegeben, und der Partialdruck von jedem Gas in der Blase muß höher als die entsprechende Partialspannung in der Flüssigkeit sein. Wenn nun alle Gase mit derselben Geschwindigkeit diffundierten, müßte der Fehler für jedes Gas seinem Partialdruck proportional sein.

Beispiel: Wasser mit atmosphärischer Luft gesättigt (Totalspannung 760 *mm*) in Berührung mit einer Gasblase aus atmosphärischer Luft bei einem Druck von 800 *mm*.

	O_2	N_2
Partialspannung	159·4 *mm*	600·6 *mm*
Zusammensetzung der Gasblase	20·96%	79·04%
Partialdruck	167·8 *mm*	632·2 *mm*
Fehler *mm*	8·4	31·6
Fehler %	5·26	5·26

Dieses Beispiel entspricht aber den tatsächlichen Verhältnissen nicht. Die Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Gase sind durchaus verschieden, und es bewirkt dieses, daß, wenn der Totaldruck nicht richtig eingestellt ist, ändert sich die Zusammensetzung der Luftblase derart, daß der Fehler für das am schnellsten diffundierende Gas der geringste wird. Im oben besprochenen Beispiel hat man in der Tat folgendes gefunden:

	O_2	N_2
Partialspannung	159·4 *mm*	600·6 *mm*.
Zusammensetzung der Gasblase	20·6%	79·4%
Partialdruck	164·8 *mm*	635·2 *mm*
Fehler *mm*	5·4	34·6
Fehler %	3·44	5·76

Für die Kohlensäure ist die Diffusionsgeschwindigkeit so groß, daß sich der Partialdruck praktisch richtig einstellt, selbst wenn der Totaldruck mit sehr großem Fehler eingestellt ist.

Es wurden z. B. zwei Bestimmungen von der CO_2-Spannung von Wasser gemacht, welches mit ungefähr 10% CO_2 bei atmosphärischem Druck gesättigt war. Die eine Bestimmung bei atmosphärischem Druck ergab 9·87% $CO_2 = 74$ *mm* (Mittel aus 4 Einzelbestimmungen). Die andere wurde bei einem Minusdruck von 120 *mm* Hg ausgeführt, und man fand 11·47% $CO_2 = 72·3$ *mm* (3 Bestimmungen). Der Fehler ist somit nur 1·7 *mm* und kommt den Fehlergrenzen der Analyse sehr nahe.

Es folgt aus den obigen Betrachtungen und Beispielen, daß eine genaue Stickstoffspannungsbestimmung eine sehr genaue Einstellung des Totaldruckes erfordert. Wenn man die Forderung aufstellt, daß der Fehler, welcher von der Einstellung des Totaldruckes herrührt, den mittleren Analysenfehler nicht überschreiten darf, findet man, daß eine genaue Stickstoffbestimmung in gewöhnlichen Flüssigkeiten mit ungefähr 600 *mm* Stickstoffspannung eine bis auf 1 *mm* genaue Totaldruckeinstellung erfordert.

Für den Sauerstoff gilt folgende Tabelle:

Sauerstoffspannung der Flüssigkeit	Zulässliche Abweichung des Druckes von der Totalspannung
300 *mm*	3 *mm*
200 „	5 „
100 „	10 „
50 „	20 „
25 „	40 „
10 „	100 „
5 „	200 „

Bei den praktisch vorkommenden Kohlensäurespannungen, 0—75 *mm* (10%), sind Fehler in der Totaldruckeinstellung bis 100 *mm* bedeutungslos, und selbst größere Fehler bedingen nur kleine Abweichungen.

Die Anwendung der tonometrischen Methodik auf Spezialfälle.

Oben wurde als Beispiel die Tonometrie von lebendem arteriellem oder venösem Blut erörtert. Diese Aufgabe ist eine der schwierigsten, die man überhaupt mit dem Mikrotonometer in Angriff nehmen kann, und damit sie gelingt, müssen verschiedene Kautelen beachtet werden.

1. Die Koagulation muß durch reichlichen Hirudinzusatz verhindert werden. Man kann entweder 80 *mg* Hirudin pro Kilogramm Tier benützen oder, was weit billiger und bei der wechselnden Güte der Hirudinpräparate auch sicherer ist, sich selbst den Blutegelextrakt nach den Angaben von *Abel*[1]) herstellen.

2. Alle Glasteile und besonders natürlich der Mikroanalysenapparat müssen sehr sorgfältig gereinigt und mit Blutegelextrakt in ausgekochter Salzlösung gefüllt werden. Auch die Kautschukschläuche müssen inwendig ganz rein sein.

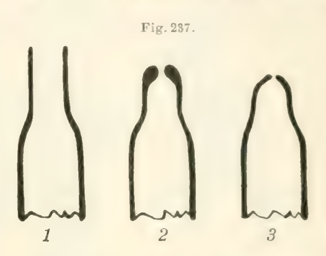
3. In den Analysenapparat werden zwei Luftblasen gebracht. Die obere kleinere (von 1—2 *cm* Länge) wird in der graduierten Röhre behalten und verhindert, daß das Blut in der Kapillare mit Salzlösung vermischt wird, was immer zum Anhaften der Blutkörperchen an die Kapillarwand führt. Die tonometrische Gasblase wird so klein gewählt, als es mit einer hinreichenden Analysengenauigkeit vereinbar ist, weil dann das Gleichgewicht am schnellsten erreicht wird. Es empfiehlt sich absolut nicht mit großen Gasblasen in weiten Röhren zu arbeiten.

[1]) Journ. of Pharmacology and exp. Therapeutics. Vol. 5. p. 302 (1914). Die Köpfe von 200 Blutegeln werden zerrieben und mit 150 *cm*³ Wasser unter Thymolzusatz 24 Stunden bei 0° extrahiert. Der Extrakt wird dann unter Druck abfiltriert oder abgepreßt und wird mit so viel Wasser gewaschen, daß man 150 *cm*³ Filtrat bekommt. Das Filtrat wird auf 82—85° geheizt und mit Essigsäure zur Ausfallung der Proteine eben angesäuert. Es wird heiß filtriert und dann mit Natriumbikarbonat neutralisiert. Man kann dieselben 200 Köpfe noch zweimal extrahieren. Der erste Extrakt wird gewöhnlich ca. 0·9 *g* Hirudin enthalten, der zweite ungefähr 0·5 *g*. Der Extrakt ist bei niedriger Temperatur und ausreichend mit Thymol versetzt sehr lange haltbar.

4. Man muß vor allem schnell arbeiten und den Blutstrom so wenig und so kurz wie möglich unterbrechen, weil die Unterbrechungen koagulationsbefördernd wirken. Der Totaldruck muß daher im voraus so nahe wie möglich eingestellt werden, und man muß sich über die kleinste erforderliche Genauigkeit bei der Totaldruckeinstellung orientieren.

5. Die Öffnung der Einströmungsröhre (Fig. 235, *1*) wird am besten sehr eng, etwa 0·2—0·5 *mm* je nach der zur Verfügung stehenden Blutmenge und der vorhandenen Druckdifferenz gewählt. Diese Öffnung wird folgendermaßen hergestellt: Eine Glasröhre von 1—1·5 *mm* lichter Weite und 2—2·5 *mm* Dicke wird etwas ausgezogen und abgeschnitten (Fig. 237, *1*). Die Öffnung wird dann in der Flamme vorsichtig eingeengt, und wenn sie die gewünschte Weite erreicht hat *(2)*, mittelst Schleifsteines oder feiner Feile abgeschliffen, bis die Öffnung nur ein Loch in der dünnen Glaswand darstellt *(3)*. Wenn sich dann ein Koagel neben die Öffnung setzen sollte, kann man es leicht durch schnelles Zusammenpressen des Kautschukschlauches 5 (Fig. 234) entfernen.

Fig. 237.



6. Unmittelbar nach der Tonometrie muß die Analyse erfolgen. Das Blut unter der Luftblase wird mit 1%iger Salzlösung sorgfältig ausgespült. Danach wird die Länge der Luftblase gemessen und die Analyse dann in gewöhnlicher Weise fortgesetzt. Man muß aber auch bei der Analyse schnell arbeiten und dabei genau aufpassen, daß nicht ganz kleine Blasen (gewöhnlich 0·3—0·6 *mm*) sich von dem oberen Ende der Luftsäule loslösen. Wenn dies geschieht, kann man zuweilen noch die Analyse retten, indem man das Volumen der kleinen Blasen schätzt und zu den Ablesungen hinzuaddiert. Die Genauigkeit wird natürlich dadurch vermindert.[1])

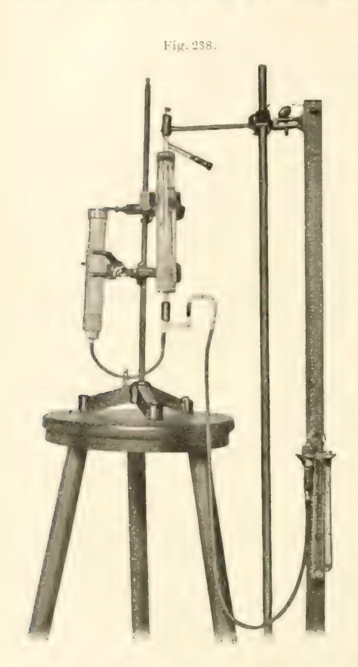
Die für Blut beschriebene Technik kann mit unwesentlichen Modifikationen auch für andere strömende Flüssigkeiten benutzt werden, wenn sie nur in Mengen von 2 cm^3 pro Minute erhalten werden können. Wenn die Totalspannung der gelösten Gase nicht zu sehr vom Atmosphärendruck abweicht, empfiehlt es sich oft, den Druck in der Gasblase nur dadurch zu regulieren, daß man die Ausströmungsöffnung längs einer Zentimeterskala hebt oder senkt (Fig. 238). Von nicht strömenden oder zu langsam strömenden Flüssigkeiten muß ein genügendes Quantum aufgesammelt werden. Dies kann über Quecksilber geschehen. Es ist aber meistens weit bequemer, eine der modernen, ganz aus Glas hergestellten Spritzen zu benützen. Wenn man den Totaldruck nicht im voraus ziemlich genau kennt,

[1]) Für tonometrische Versuche mit dem Blut größerer Tiere und speziell für genaue Bestimmungen von CO_2-Spannungen ist, wie ich glaube, eine makrotonometrische Methode der Mikromethode vorzuziehen. *Brodie* hat neuerdings ein ausgezeichnetes Instrument für solche Versuche konstruiert.

kommt man schwerlich mit weniger als 20—30 *cm*³ Flüssigkeit aus. Wenn eine große Menge Flüssigkeit (100 *cm*³ oder mehr) vorhanden ist, kann man die Tonometrie einfach aus einem engen Zylinder vornehmen, indem man mittelst Hebers aus den untersten Flüssigkeitsschichten schöpft.

In einigen Fällen kann man eine vereinfachte Technik benützen, bei der auf der Totalspannungsbestimmung verzichtet wird und die (unvollständige) Ausgleichung der Partialspannung bei Atmosphärendruck stattfindet. Diese Vereinfachung ist zulässig 1. mit Bezug auf die Kohlensäure, deren Partialdruck sich, wie oben gezeigt, ungefähr richtig einstellt, unabhängig von dem Totaldruck und 2. mit Bezug auf den Sauerstoff, wenn der Partialdruck dieses Gases in der Flüssigkeit sehr niedrig ist, weil dann der absolute Fehler unbedeutend wird.

Fig. 238.

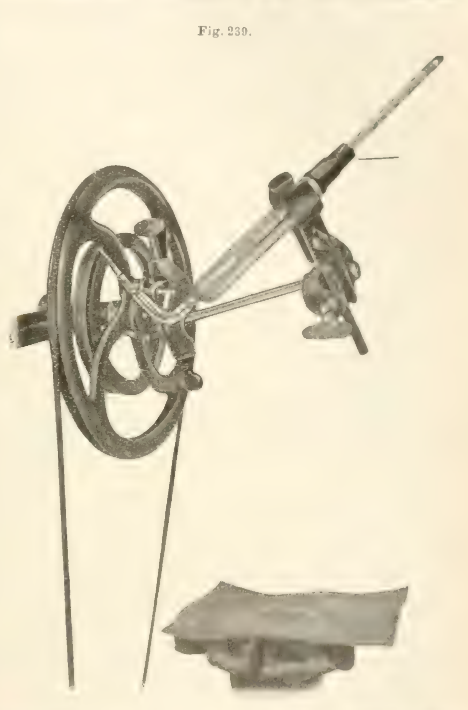


Die Flüssigkeit wird in einen passenden Behälter gesammelt, welcher entweder eine der oben erwähnten Spritzen sein kann, oder, wenn eine genügende Menge Flüssigkeit zur Durchspülung vorhanden ist, ein Glasgefäß von nebenstehend abgebildeter Form, und am besten mit einem Thermometer als Stopfen (Fig. 239 und 240). Für Kohlensäure kann man sich, dank der großen Löslichkeit der Kohlensäure, mit einer sehr kleinen Flüssigkeitsmenge begnügen. 1 *cm*³ Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur mit 10% CO_2 gesättigt (74 *mm* Spannung), enthält ungefähr 100 *mm*³ CO_2. Wird eine CO_2-freie Gasblase von 5 *mm*³ hier eingebracht, braucht sie nur 0·5 *mm*³ CO_2, um die richtige Tension anzunehmen. 99·5 *mm*³ bleiben in der Flüssigkeit zurück und die Spannung wird nur von 74 bis auf 73·6 *mm* absinken, was natürlich belanglos ist. Für Sauerstoffbestimmungen sind größere Flüssigkeitsmengen erforderlich, und es ist sehr oft von Nutzen, Gasblasen mit einem annähernd richtigen Sauerstoffprozent einzuführen. Wenn z. B. 5 *mm*³ atmosphärischer Luft in 10 *cm*³ O_2-freie Flüssigkeit eingeführt werden, muß die Flüssigkeit ungefähr 1 *mm*³ Sauerstoff aus der Gasblase absorbieren. Wenn der Absorptionskoeffizient 0·03 beträgt, wird 1 *mm*³ die O_2-Spannung von 0 bis auf 2·5 *mm* steigern. Das Sauerstoffprozent der Blase wird nur bis auf 0·3% absinken können. Man kann folglich das Tonometer für Sauerstoffbestimmungen nicht gern kleiner als

10 cm^3 machen, und wenn möglich, ist es vorteilhaft, es etwas größer zu wählen.

Die Gasblase wird am besten mittelst des Mikroanalysenapparats eingeführt.[1] Eine passende Blase wird in der graduierten Röhre auf gewöhnliche Weise hergestellt und für O_2-Bestimmungen in einer O_2-armen Flüssigkeit zweckmäßig zu Stickstoff reduziert. Der Trichter wird dann entleert und mit der zu analysierenden Flüssigkeit aus dem Tonometer gefüllt. Der Analysenapparat wird schräg nach unten gedreht, die Luftblase in den Trichter gebracht. Die Spitze des Tonometers wird dann bis an die Luftblase hineingeführt und dieselbe vorsichtig eingesaugt. Der Spannungsausgleich wird durch Schütteln oder mechanisch bewerkstelligte Rotation besorgt (Fig. 239). Die Ausgleichung von CO_2 - Spannungen dauert nur 1 bis höchstens 2 Minuten. Für den Sauerstoff muß man, besonders wenn nicht von vornherein Stickstoff eingeführt worden ist, bedeutend länger schütteln.

Fig. 239.



Beispiel: In 25 cm^3 luftgesättigtes Wasser bei 18° wurde ins Tonometer eine Stickstoffblase eingeführt und 5 Minuten geschüttelt. Die Analyse zeigte dann 19·0% O_2 an. Eine neu eingeführte Stickstoffblase hatte nach 10 Minuten 21·0% O_2 (18·5°) und eine danach eingeführte Blase aus atmosphärischer Luft ebenfalls nach 10 Minuten 20·7% (17·5°).[2]

[1]) Für die Kohlensäure ist ein spezielles kleines Tonometer konstruiert worden (Fig. 240). Das als Stopfen dienende Thermometer trägt unten ein ganz kleines, nach unten offenes Schälchen, das bei der Einführung von Flüssigkeit automatisch eine passende Gasblase zurückhält. Dieser Apparat wird von *F. C. Jacob*, Hauserplads, Kopenhagen, hergestellt.

[2]) Die Differenz zwischen den beiden letzten Bestimmungen entspricht der Temperaturdifferenz.

Das Tonometer muß natürlich die ganze Zeit am unteren Ende offen bleiben. Sonst kann sich der Druck im Innern sehr stark ändern, was wiederum auf die Zusammensetzung der Gasblase einen bedeutenden Einfluß haben kann. Diese Vorsichtsmaßregel ist nicht von allen Seiten bei den mikrotonometrischen Bestimmungen beachtet worden, welches wahrscheinlich zu groben Fehlern Veranlassung gegeben hat.

Wenn Körperflüssigkeiten analysiert werden, ist es natürlich notwendig, die Ausgleichung bei Körpertemperatur vorzunehmen, und wenn genaue Kohlensäurespannungsbestimmungen gewünscht sind, muß die Temperatur die ganze Zeit, bis sich die Luftblase in der graduierten

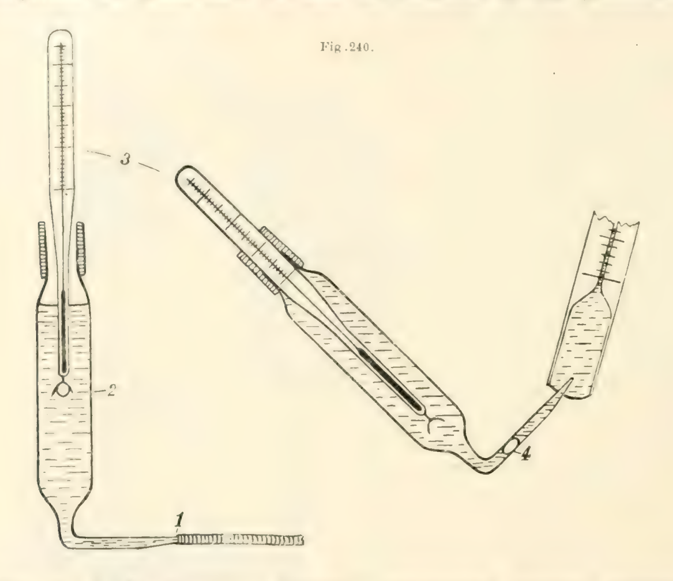


Fig. 240.

Röhre des Analysenapparates befindet, einigermaßen konstant gehalten werden. Das Schütteln geschieht dann entweder in einem Thermostatenraum, was natürlich das Genaueste ist, oder in passender Höhe über einem Gasapparat, dessen Flamme man auf ein dichtes Drahtnetz wirken läßt, um einen möglichst breiten heißen Luftstrom zu erhalten. Durch diesen letzteren sehr einfachen Kunstgriff kann man für kurze Zeit leicht eine genügend konstante Temperatur herstellen (Fig. 239).

Nach erfolgtem Ausgleich wird die Gasblase in den Analysenapparat überführt. Der Trichter wird entleert und mit Flüssigkeit aus dem Tonometer gefüllt, dann der Apparat umgedreht und die Gasblase eingeführt (Fig. 240). Auch diese Manipulationen können in gewisser Höhe über ein geheiztes Drahtnetz ausgeführt werden.

In überaus kleinen Flüssigkeitsmengen (bis 0·02 cm^3) oder direkt in Geweben kann man noch annähernde Spannungsbestimmungen machen, indem man die Tracheenblasen (0·01—0·02 mm^3) von Corethralarven (siehe oben S. 506) an der Stelle freier Gasblasen benutzt. Die Ausgleichung erfolgt ziemlich langsam, aber man hat dann andrerseits den Vorteil, daß man nach erfolgter Ausgleichung die Blasen mittelst Pinzette herausfischen, in den Analysentrog überführen und dort zerdrücken kann, ohne inzwischen eine merkliche Änderung der Zusammensetzung befürchten zu müssen. Diese Methode ist bis jetzt kaum versucht worden. Es scheint aber, daß sie für gewisse Fragestellungen wichtige Aufschlüsse wird geben können.

Bei allen Gasspannungsbestimmungen in organischen Flüssigkeiten ist es von der allergrößten Wichtigkeit, um sich vor groben Täuschungen zu schützen, daß man untersucht, ob und inwieweit sich die Gasspannungen während des Versuches ändern. In vielen organischen Flüssigkeiten finden Prozesse statt, die eine Sauerstoffzehrung und bisweilen auch eine tonometrisch nachweisbare CO_2-Spannungszunahme bewirken. Bei der direkten Tonometrie von strömenden Flüssigkeiten kann man in der Regel die Leitungen nach dem Tonometer so kurz und eng wählen, daß die Passage nur wenige Sekunden dauert und in solchen Fällen liegt keine Gefahr vor, daß sich die Gasspannungen irgendwie merklich ändern können, wie ich es auch durch direkte Versuche gefunden habe.[1] Wenn man aber die Spannungsbestimmung an einer herausgenommenen Flüssigkeitsprobe macht, ist immer nach eventueller Sauerstoffzehrung zu forschen.

Die Untersuchung wird mittels des abgekürzten tonometrischen Verfahrens durchgeführt, indem man nach beendetem Diffusionsausgleich eine neue Gasblase in das Tonometer einführt und so die Bestimmung ein bis mehrere Male wiederholt.

Ich gebe als Beispiel eine solche Untersuchung von unter aseptischen Kautelen gelassenem, menschlichem Harn wieder. Anderthalb Stunden nach letzter Harnentleerung wurde 75 cm^3 durch ein Tonometer von 25 cm^3 gelassen. Eine Luftblase mit 95% N_2 und 5% O_2 wurde eingeführt und das Tonometer 10 Min. rotiert. Gefundene Zusammensetzung CO_2 9·0%, O_2 3·0%. 30 Min. später wurde wieder eine Luftblase mit 6% O_2 eingeführt und nach weiteren 15 Min. analysiert: $CO_2 = 9·0\%$, $O_2 = 0·7\%$. Eine dritte Blase (aus Stickstoff) wurde sogleich eingeführt und 25 Min. belassen. Diese zeigte $CO_2 = 10·4\%$, $O_2 = 0·1\%$. Eine starke Sauerstoffzehrung wurde somit nachgewiesen, und es wäre nicht berechtigt anzunehmen, daß die erste Analyse die Gasspannungen des Harns, wie es aus der Niere strömt, richtig wiedergab. Wahrscheinlich war da die Sauerstoffspannung eine höhere.

Nachdem eine sehr starke Diurese durch den Genuß von 1 Liter Wasser hervorgebracht worden war, fand ich:

11 Uhr 21 Min. Harn 200 cm^3, 11 Uhr 31 Min. Harn 100 cm^3 durch das Tonometer gelassen.

---

[1]) *A. Krogh*, On the Oxygen Metabolism of the Blood. Skand. Arch. Physiol. Vol. **23**. p. 193 (1910).

Tonometrie	Tp.	CO_2-%	O_2-%
11·32—11·45	38°	6·5	5·0
11·50—12·06	37°	6·0	5·1
1·24—1·47	37°	6·5	4·6

Hier wurde nur eine sehr geringe Sauerstoffzehrung beobachtet, und man darf schließen, daß die ersten Werte nicht entstellt sind. Wie oben auseinandergesetzt, bedürfen aber die Sauerstoffresultate einer Korrektur, weil die Totalspannung nicht richtig eingestellt war.

Die Totalspannung war ungefähr 80% N_2, 5% O_2 und 6% CO_2 = 91% des atmosphärischen Druckes. Sie war somit ungefähr 60 *mm* niedriger als der Totaldruck. Nach der Tabelle Seite 510 würde ein Einstellungsfehler von 30 *mm* bei 35 *mm* O_2-Spannung (5%) einen Fehler von 0·1% bewirken. Der Fehler ist somit = 0·2% und der Sauerstoffdruck 5·0—0·2 = 4·8% oder in *mm* (750—46) . 0·048 = 34 *mm*.

Über Mikrorespirometrie.

Von **August Krogh**, Kopenhagen.

Während Respirationsapparate für größere Tiere nach dem *Regnault*schen Prinzip ziemlich kompliziert sind und sein müssen, wenn eine befriedigende Genauigkeit erreicht werden soll, können sie für ganz kleine Organismen oder Organe außerordentlich vereinfacht werden, ohne an Genauigkeit einzubüßen. Solche Mikrorespirometer sind zuerst von *Thunberg*[1, 2]) beschrieben worden, dann von *Winterstein*[3]) und *Widmark*[4]) und spätestens wieder von *Winterstein*[5]) weiter modifiziert. Diese Apparate sind im wesentlichen in diesem Handbuch schon besprochen.[6])

Die letzte *Winterstein*sche Modifikation ist in Fig. 241 gezeigt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Sauerstoffabsorption entstehenden Druckänderungen durch Verschieben des Quecksilbers in der in Kubikmillimeter eingeteilten Kapillare wieder kompensiert werden und so das verschwundene Luftquantum direkt ablesbar ist und nicht erst durch Rechnung ermittelt werden braucht. Dieser Vorteil ist jedoch nicht besonders groß, weil das Volumen doch jedesmal auf 0° und 760 *mm* reduziert werden muß.

Die beschriebenen Mikrorespirometer gestatten, mit Ausnahme des großen *Thunberg*schen, das schon ziemlich teuer und kompliziert ist, nur die genaue Bestimmung von überaus kleinen Luftmengen, warum gewöhnlich nur kurze Versuche möglich sind. Mit dem letzten *Winterstein*schen Apparat kann z. B. nur bis 50 mm^3 mit einer Genauigkeit von 0·1 mm^3 abgelesen werden.

Für beliebig langdauernde und zugleich sehr genaue Versuche habe ich ein sehr einfaches und billiges Mikrorespirometer konstruiert, das eigentlich nur eine leichte Modifikation des *Barcroft*schen Apparates für Blutgasbestimmungen darstellt.

---

[1]) *Thunberg*, Ein Mikrorespirometer. Skand. Arch. Physiol. Bd. **17**. S. 74 (1905).

[2]) *Thunberg*, Eine einfache Anordnung, um die Sauerstoffzehrung kleinerer Organismen oder Organe zu demonstrieren. Zentralbl. f. Physiol. Bd. **19**. S. 308 (1905).

[3]) *Winterstein*, Über den Mechanismus der Gewebsatmung. Zeitschr. f. allgem. Physiol. Bd. **6**. S. 315 (1907).

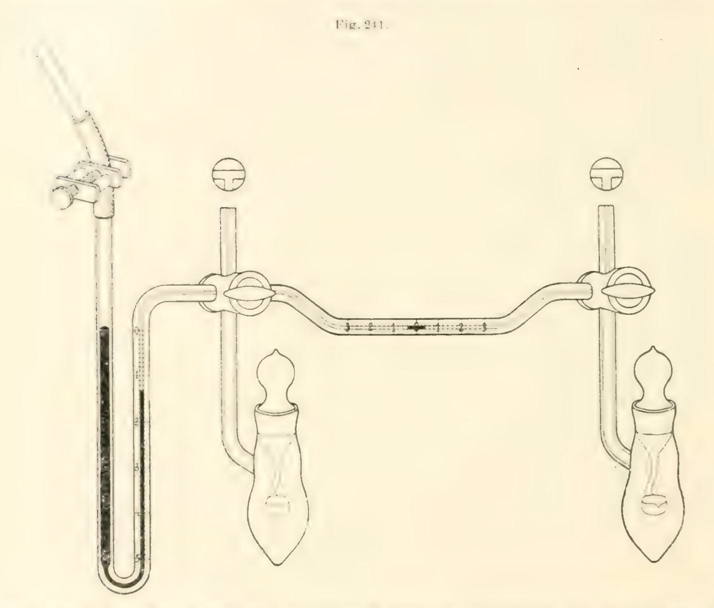
[4]) *Widmark*, Über die Handhabung des *Thunberg-Winterstein*schen Mikrorespirometers. Skand. Arch. Physiol. Bd. **24**. S. 321 (1911).

[5]) *Winterstein*, Ein Apparat zur Mikroblutgasanalyse und Mikrorespirometrie. Bioch. Zeitschr. Bd. **46**. S. 440 (1912).

[6]) Dieses Handbuch. Bd. III. S. 454—460.

Mein Apparat[1]) besteht aus einem mit Millimeterskala versehenen kapillaren Manometer (Fig. 242). Die beiden Schenkel der Manometerröhre sind oben mit dickwandigen Kautschukschläuchen versehen und können mittelst ein und desselben Schraubenquetschhahns verschlossen werden. Nach hinten ist jeder Manometerschenkel mit einer Zweigröhre versehen, und hierdurch wird es mittelst Kautschukschlauches mit dem Tierbehälter — respektive Kontrollbehälter — in Verbindung gesetzt. Das Manometer ist zum Aufhängen an der Wand von Wasserbädern (Aquarien) eingerichtet. Die Tierbehälter können gewechselt werden und man kann für jedes Tier, an dem man Bestimmungen zu machen wünscht, einen entsprechenden Behälter finden oder

Fig. 241.



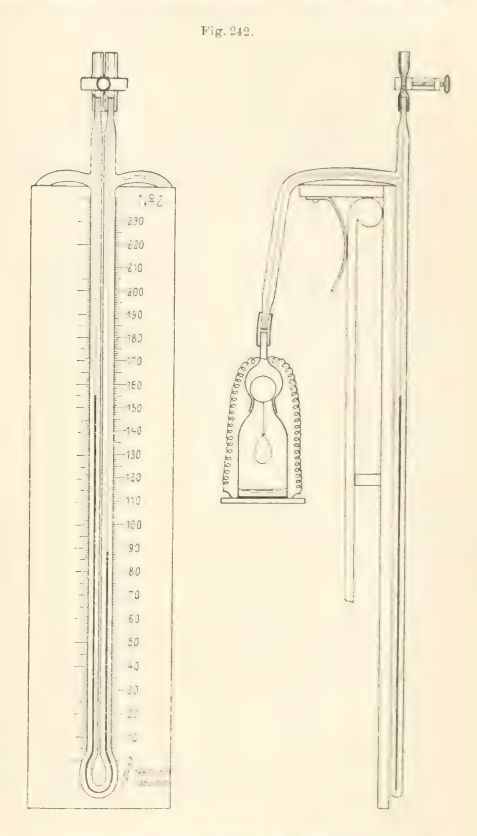
einrichten (Fig. 245). Für die meisten Zwecke ausreichend und überall billig in verschiedenen Größen zu haben, sind *Freudenreichs* Kolben, wie sie für Bakterienkulturen verwendet werden. Man sucht sich zwei Behälter von möglichst gleichen Volumen aus. Beide werden mit der gleichen Menge — je nach Größe 1 bis mehrere Kubikzentimeter — 2%iger Natronlauge beschickt, und in den einen wird das Versuchstier eingebracht. In den meisten Fällen kann man das Tier, in einem kleinen Säckchen aus Seidengaze eingeschlossen, aufhängen (Fig 242). Die Behälter werden sorgfältig verschlossen,

[1]) Von *F. C. Jacob*, Hauserplads, Kopenhagen, hergestellt.

an den beiden Schenkeln des Manometers aufgehängt und soweit belastet, daß sie ins Wasser hinuntersinken.

Nachdem die beiden Behälter in Wasser bei konstanter Temperatur gebracht worden sind, wartet man wenigstens eine Viertelstunde, bevor man den Apparat verschließt, damit Temperaturgleichgewicht eintreten kann. Sowohl während dieser Vorperiode wie auch während der Versuche selbst muß das Bad sehr sorgfältig durchmischt werden, so daß die beiden Behälter stets genau dieselbe Temperatur haben. Selbst eine ganz kleine Temperaturdifferenz kann, wie eine Berechnung zeigt, große Fehler bedingen.

Fig. 242.



Nachdem das Manometer verschlossen ist, liest man zu bestimmter Zeit den Stand ab und wiederholt die Ablesung in passenden Zeitintervallen. Jede Ablesung (die erste ausgenommen) gibt mit der zugehörigen Zeitdifferenz dividiert eine Bestimmung der Sauerstoffabsorption. Bei konstantem Gaswechsel ist die Druckänderung, pro Minute oder Stunde berechnet, jedenfalls nach der ersten Stunde absolut konstant, wie die unten gegebenen Beispiele zeigen werden.

Die Berechnung der Sauerstoffabsorption erfolgt am bequemsten nach der von mir früher gegebenen Formel[1]: Das Volumen des Tierbehälters mit zugehörigem Manometerschenkel sei A, das des Kompensationsbehälters C, der ursprüngliche Druck sei P, die abgelesene Druckdifferenz d *mm*, der Druck von 1 *mm* Manometerflüssigkeit p und die Volumenabnahme

[1]) Skand. Arch. Physiol. Bd. 18, S. 382 (1906).

von A, die von dem Emporsteigen der Manometerflüssigkeit in der zugehörigen Röhre verursacht wird, sei $a = \frac{d}{2} \cdot v$, wo v das Volumen von 1 *mm* der Manometerröhre ist. Es sei ferner t_w die Temperatur des Bades, t_L die Lufttemperatur und f_L die zugehörige Wasserdampftension. Man hat dann die verschwundene Sauerstoffmenge

$$d = \left(A p \frac{273}{273 + t_w} + v \frac{P - f_L}{760} \cdot \frac{273}{273 + t_L} \cdot \frac{A + C}{2 C}\right).$$

Die Volumina A und C werden durch Auswiegen mit Wasser bestimmt und Korrekturen für die Volumina der Natronlauge, des Tieres usw. werden angebracht. p wird aus dem spezifischen Gewicht der Manometerflüssigkeit berechnet, v durch Kalibrierung der Manometerröhre mit Quecksilber ein für allemal bestimmt.

Es leuchtet ein, daß die Größe Ap leicht mit sehr großer Genauigkeit bestimmt werden kann. Die Größe v bietet darum gewisse Schwierigkeiten, weil die Manometerröhren nie ganz kalibrisch sind, und es ist ferner unbequem, den Anfangsdruck und die Lufttemperatur jedesmal ablesen und in die Rechnung einführen zu müssen. Es ist daher außerordentlich vorteilhaft, wie *Barcroft* auch angegeben hat, die Manometerröhren eng zu wählen. In sehr engen Röhren kann man aber nur leichtbewegliche Flüssigkeiten anwenden, und ich bin daher zur Anwendung von reinstem käuflichen Petroleum in Röhren von 0·4 bis höchstens 0·5 *mm* Durchmesser übergegangen. v ist dann = 0·126 bis höchstens 0·199 mm^3, 1 *mm* Petroleum entspricht 0·0000740 Atmosphären Druck, und wenn ich z. B. einen Behälter von 40 cm^3 anwende, habe ich $Ap = 40 \cdot 10^3 \cdot 7{\cdot}40 \cdot 10^{-5} = 2{\cdot}96\ mm^3$. Es leuchtet ein, daß die verschiedenen Korrekturen, die auf v anzubringen sind, nur einen sehr kleinen Einfluß haben können. Ich reduziere daher v ein für allemal von gewöhnlicher Temperatur und mittlerem Barometerstand (17° und 755 *mm*) auf 0° und 760 *mm*, und das reduzierte Volumen wird mit dem direkt bestimmten auf jeden Manometer eingeschrieben.

Wenn die zwei Behälter A und C nicht mehr als 10% verschieden sind, was gewöhnlich sehr leicht zu erreichen ist, wird auch die Korrektur $\frac{A + C}{2 C}$ belanglos, und der Gaswert von 1 *mm* wird einfach durch das korrigierte Volumen des Tierbehälters in Kubikmillimeter ausgedrückt, mit $7{\cdot}40 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{273}{273 + t_w}$ multipliziert + das reduzierte Volumen von 1 *mm* der Manometerröhre.

Bei den genauesten Versuchen, die bei verschiedenen Temperaturen angestellt werden, muß man natürlich den Korrekturen auf v Rechnung tragen und es kann ferner notwendig sein, noch die thermische Ausdehnung und daraus folgende Änderung des spezifischen Gewichts der Manometerflüssigkeit zu berücksichtigen in solchen Fällen, wenn auch diese größeren Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Dies geschieht am besten da-

durch, daß man die gesamte Länge der Flüssigkeitssäulen in den Manometerschenkeln unter den verschiedenen Bedingungen abliest und notiert und dann das gefundene Längenverhältnis als Reduktionsfaktor benutzt.

Als vollständiges Versuchsbeispiel gebe ich folgenden Versuch an einer Mehlwurmpuppe im Ruhestadium. Gewicht 0·173 *g*.

	Volumen A = 40·95 *cm*³	Volumen C = 49·98 *cm*³
Volumen des Manometerschenkels	+ 0·12	+ 0·12
Volumen der Natronlauge . . .	— 2·00	— 2·00
Volumen des Tierbodens . . .	— 0·25	
Volumen des Tieres	— 0·17	
	Volumen A korrigiert 38·65 *cm*³	C korrigiert 48·10 *cm*³

v = 0·149 *mm*³, v auf 0° und 760 *mm* reduziert = 0·136 *mm*³

$$v\frac{A+C}{2\,C} = 0{\cdot}136\,.\,\frac{86{\cdot}75}{96{\cdot}20} = 0{\cdot}123\ mm^3.$$

$Ap = 38{\cdot}65\,.\,10^3\,.\,7{\cdot}40\,.\,10^{-5} = 2{\cdot}86\ mm^3.$

Gesamtlänge der Flüssigkeitssäulen im Manometer bei 17° 218·2 + 60 = 278·2 *mm*.

Um 2 Uhr wurde der Apparat aus 15° in ein Wasserbad von 28·2° gebracht. Die Länge der Flüssigkeitssäulen wurde als 218·9 + 60 = 278·9 *mm* gemessen und der Sauerstoffwert eines Millimeters wird demnach

$$\left(286\,.\,\frac{273}{301{\cdot}2} + 0{\cdot}123\right)\frac{278{\cdot}2}{278{\cdot}9} = 2{\cdot}713\ mm^3.$$

Der Respirationsversuch wurde um 2 Uhr 20 Minuten begonnen und die folgenden Ablesungen wurden gemacht:

Zeit	Manometerablesungen A	Diff.	C	Diff.	Totaldifferenz
2·22 . . .	111·1		107·8		
		1·0		1·0	
25 . . .	112·1		106·8		2·0
		0·8		0·8	
28 . . .	112·9		106·0		3·6
		5·6		5·9	
51 . . .	118·5		100·1		15·1
		0·5		0·5	
54 . . .	119·0		99·6		16·1
		3·3		3·6	
3·10 . . .	122·3		96·0		23·0
		0·7		0·9	
13 . . .	123·0		95·1		24·6
		10·5		11·0	
4·05 . . .	133·5		84·1		46·1
		0·6		0·7	
08 . . .	134·1		83·4		47·4
		0·9		0·7	
11 . . .	135·0		82·7		49·0

Wenn man die Änderung während verschiedener Zeitintervallen berechnet, findet man:

Zeit	Dauer Minuten	Druckänderung *mm*	Druckänderung *mm* pro Minute	Abweichung %
2·22—2·28 . . .	5	3·6	0·72	
2·25—2·51 . . .	26	13·1	0·504	
2·28—2·54 . . .	26	12·5	0·481	
2·51—3·10 . . .	19	7·9	0·416	— 1·4
2·54—3·13 . . .	19	8·5	0·447	+ 5·9
3·10—4·05 . . .	55	23·1	0·420	— 0·05
3·13—4·08 . . .	55	22·8	0·415	— 1·7

Im Mittel für die Periode von 2·52 bis 4·08, während welcher der Gaswechsel praktisch konstant gefunden ist, hat man pro Minute 0·422 *mm* Druckänderung und die Sauerstoffabsorption ist daher 0·422 . 2·713 = = 1·146 mm^3 pro Minute oder 393 cm^3 pro Kilogramm und Stunde.

Um 4 Uhr 20 Minuten wurde der Apparat geöffnet und in ein Wasserbad von 22·6° gebracht. Die Länge der Flüssigkeitssäulen wurde um 5 Uhr als 218·3 + 60 *mm* gemessen. Der Apparat wurde verschlossen und die folgenden Bestimmungen gemacht:

Zeit	Dauer Minuten	Druckänderung Millimeter	Druckänderung Millimeter pro Minute	Abweichung Prozente
5·07—5·13	5	1·2	0·24	— 5
5·07—5·38	31	7·4	0·239	— 5
5·10—5·41	31	8·0	0·258	+ 2·4
5·13—5·44	31	7·9	0·255	+ 1·2
5·41—6·09	28	7·0	0·250	— 0·8
5·44—6·12	28	7·0	0·250	— 0·8
6·09—7·06	57	14·6	0·256	+ 1·2
6·12—7·09	57	14·6	0·256	+ 1·2
5·07—7·09	122	30·7	0·252	

Sauerstoffabsorption pro Minute daher 0·698 mm^3, pro Kilogramm und Stunde 239 cm^3.

Es geht aus den beiden kleinen Tabellen hervor:

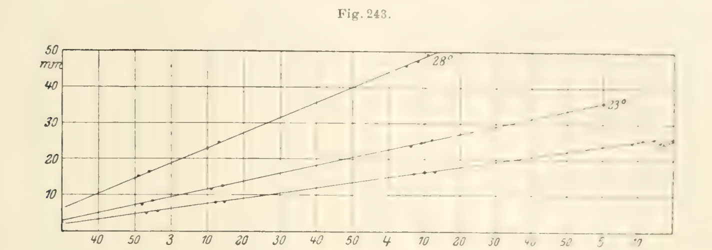
1. Daß die einzelnen Ablesungen auf ungefähr 0·5 *mm* genau sind.

2. Daß in den ersten 40—50 Minuten nach Temperaturwechsel scheinbar Stoffwechselschwankungen vorkommen, daß aber danach der Gaswechsel der Puppen außerordentlich konstant ist und schon in kurzen Perioden mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann.

Am bequemsten orientiert man sich über die Konstanz des Stoffwechsels, wenn man die abgelesenen Druckdifferenzen auf Millimeter-

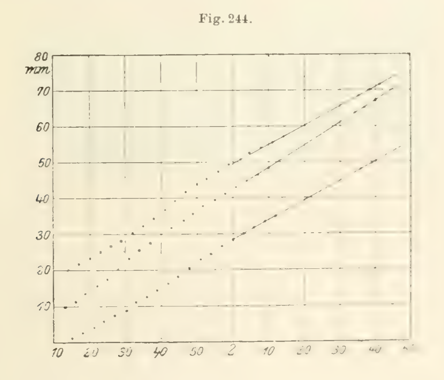
papier einträgt mit den Zeitdifferenzen in Minuten als Abszissen. Fig. 243 zeigt ein Beispiel von gleichzeitigen Bestimmungen an drei Puppen bei drei verschiedenen Temperaturen. Wenn man eine gerade Linie durch die Punkte ziehen kann, ist der Stoffwechsel konstant, und man kann seine Größe in Millimeter pro 60 oder 100 Minuten direkt ablesen. In Fig. 243

Fig. 243.



sind Ablesungen jede Minute gleich nach der Übertragung von allen drei Apparaten im selben Wasserbad vorgenommen. Während der ersten 50 Minuten ist der Stoffwechsel nicht konstant, aber von ungefähr 2 Uhr an werden die Punktreihen gerade Linien.

Fig. 244.



Bestimmungen von respiratorischen Quotienten. Die Methode, wie bisher beschrieben, gibt nur über den Sauerstoffverbrauch des Versuchstieres Auskunft. Man kann aber auch den respiratorischen Quotienten bestimmen. Es würde am nächsten liegen, dies so zu machen, daß man eine genau abgemessene, beinahe CO_2-freie Laugenquantität in beiden Behältern benutzte und dann nach Beendigung der Sauerstoffbestimmung

das Tier entfernte, ein Schälchen mit überschüssiger Säure hineinstellte, die aufgenommene CO_2-Menge frei machte und direkt am Manometer bestimmte. Solche Versuche sind ausgeführt worden, aber die Fehlerquellen sind zu groß, um das Erlangen von befriedigenden Resultaten zu erlauben. Ich habe daher einen anderen Weg eingeschlagen, welcher auch früher von *Thunberg* angegeben ist. Ich beschicke die beiden Behälter eines Apparates nur mit einem Tropfen Wasser. Die Kohlensäure wird dann nicht absorbiert und die Bewegung der Manometerflüssigkeit zeigt die Differenz zwischen Sauerstoffabsorption und Kohlensäureproduktion an. Wenn man dann nachher einen gewöhnlichen Versuch mit demselben Tiere macht, kann man den Quotienten berechnen.

Beispiel.

Tenebriopuppe. Gewicht 0·13 *g*:

19 Stunden $O_2 - CO_2$	0·207 *mm*³ pro Minute
5 „ O_2	0·791 „ „ „
Daraus CO_2	0·584 „ „ „
Respiratorischer Quotient . . .	0·738

Tenebriopuppe. Gewicht 0·15 *g*:

4 Stunden O_2	0·982 *mm*³ pro Minute
5 „ $O_2 - CO_2$	0·330 „ „ „
Daraus CO_2	0·652 „ „ „
Respiratorischer Quotient . . .	0·664

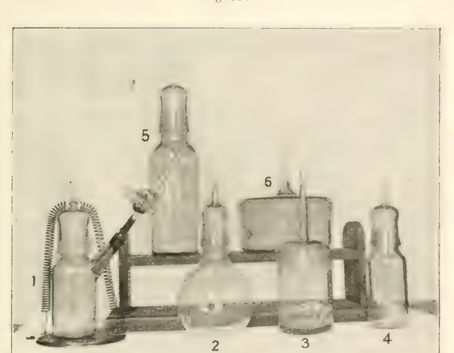
Wenn die Bestimmung eine genaue sein soll, ist es notwendig, daß der Stoffwechsel des Tieres in beiden Perioden genau derselbe ist. Man tut daher am besten, den Versuch gleichzeitig mit zwei Tieren zu machen in zwei Apparaten, von welchen der eine mit Wasser, der andere mit Natron beschickt bleibt. Nach dem ersten Versuch werden dann die Tiere einfach vertauscht.

Die Grenzen der mikrorespirometrischen Methode. Man könnte glauben, daß es vorteilhaft sein würde, kleinere Behälter im Verhältnis zu den Tieren zu benutzen, um größere Manometerausschläge zu erzielen. Dem ist aber nicht so. Erstens würde man dabei Ap kleiner im Verhältnis zu v machen, was nicht vorteilhaft ist, zumal Ap genau bestimmbar, v dagegen immer mit schwer umgänglichen Fehlern behaftet ist. Zweitens würde dabei die Laugenoberfläche vermindert. Meiner Erfahrung nach sollte man nie eine geringere Größe als 20 *cm*³ pro 0·1 *g* Tier anwenden. Andrerseits kann man aber mit Behältern von 20 *cm*³ noch genaue Bestimmungen an viel kleineren Organismen erhalten. Ich habe z. B. sehr gute Resultate in Versuchen mit Insekteneiern von 5 *mg* Gesamtgewicht erhalten, an welchen ich die Sauerstoffabsorption in 4—10stündigen Perioden bis an die Ausschlüpfung verfolgen konnte.

Bei großen Behältern macht sich der Mangel an Durchmischung der Luft und der Lauge als störender Fehler bemerkbar und ferner wird es schwieriger, beide Behälter bei genau derselben konstanten Temperatur zu halten. Ich habe gefunden, daß man nicht über 200 *cm*³ und somit nicht über 1 *g* Tiergewicht hinausgehen sollte. Die Behälter wähle man immer dünnwandig und von möglichst runder Form, um die Temperaturkonstanz und die Gasdiffusion im Innern zu fördern. Fig. 245 zeigt einige Tierbehälter, die ich benutzt und als zweckmäßig befunden habe. Nr. 1 ist für Durchspülung und Füllung mit einer, von der gewöhnlichen abweichenden Atmosphäre eingerichtet. 3 und 6 sind mit einspringenden Glasknöpfen versehen, auf welche ein durchlöcherter Zwischenboden eingelegt werden kann.

Bestimmungen bei wechselnder Intensität der Kohlensäureproduktion. In Apparaten dieser Art ist natürlich das CO_2-Prozent im Tier-

Fig. 245.



behälter nie gleich 0, sondern es muß eine gewisse Größe haben, damit Gleichgewicht zwischen Produktion und Absorption bestehen kann. Bei wechselnder Intensität der Kohlensäureproduktion muß sich die CO_2-Menge im Tierbehälter ändern, und dies muß zu Fehlern Veranlassung geben, besonders wenn das CO_2-Prozent ein hohes ist, weil bei den Sauerstoffabsorptionsmessungen davon ausgegangen wird, daß die Kohlensäuremenge konstant bleibt. Sinkt z. B. die CO_2-Menge während einer Stunde von 20 bis 10 *mm*³, wird man in derselben Zeit eine 10 *mm*³ zu hohe O_2-Absorption ablesen. Ich habe daher an einem Apparat mit 40 *cm*³-Behältern (Fig. 245, Nr. 3) die Geschwindigkeit der Kohlensäureabsorption bei verschiedenen CO_2-Mengen gemessen. Der Apparat wurde wie gewöhnlich in ein Wasserbad aufgehängt, und nachdem Temperaturkonstanz eingetreten war, wurde etwas CO_2-haltige Luft in den einen Behälter eingeführt und nach erfolgter Druckausgleichung der Apparat verschlossen. Das Manometer fing nun an

sich zu bewegen, und jede Minute wurde der Stand notiert, bis er konstant wurde, und die Kohlensäureabsorption somit beendet war.

Aus den Resultaten hat sich die folgende kleine Tabelle ableiten lassen:

CO_2 im Apparat %	mm^3	CO_2 absorbiert pro Minute mm^3
0·1	40	14
0·05	20	5
0·02	8	2
0·01	4	0·9
0·005	2	0·3

Die CO_2-Produktion wird nur selten 2 mm^3 pro Minute übersteigen und das CO_2-Prozent ist daher immer niedriger als in der freien Atmosphäre. Die Schwankungen, die selbst bei starken Schwankungen des Stoffwechsels (50%) entstehen können, sind praktisch bedeutungslos, da sie in Versuchen von 1 Stunde Dauer höchstens ein Paar Prozent Fehler auf den stündlichen Sauerstoffverbrauch bewirken können.

Funktionsuntersuchungen an den Lungen des Menschen mittelst gasanalytischer Methoden.

Von **August Krogh**, Kopenhagen.

Die folgenden Bestimmungen lassen sich mit derselben Apparatur und nahezu derselben Methodik unter Anwendung verschiedener Gase an den Lungen lebender Menschen ausführen:

1. Bestimmung von Exspirationsstellung und Vitalkapazität.
2. Bestimmung der Residualluft.
3. Bestimmung des „schädlichen Raumes" der Respirationswege.
4. Bestimmung des Gasdiffusionskonstanten der Lungen.
5. Bestimmung des Minutenvolumens des Blutstroms.
6. Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlensäurespannungen des nach den Lungen kommenden venösen Blutes.

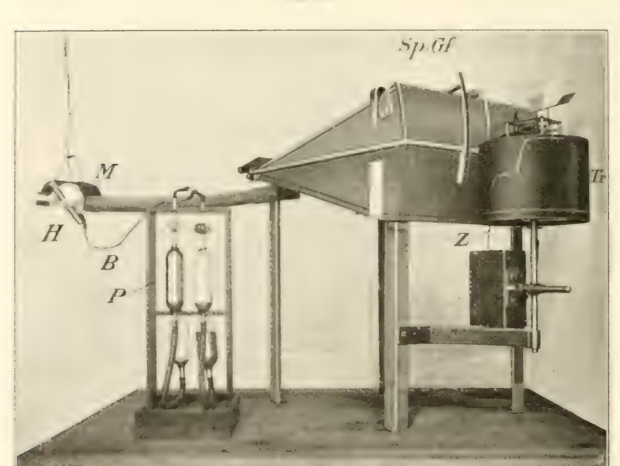
Die Volumenbestimmungen haben teils selbständiges Interesse, teils sind sie für die übrigen Bestimmungen notwendig. Dies gilt speziell für die Bestimmungen der Mittelstellung und der Residualluft.

Für alle Bestimmungen benutzt man registrierende Spirometer (Fig. 246), welche den Aëroplethysmographen nachgeahmt sind und außerordentlich präzis arbeiten. Das Spirometer besteht aus einem aus Aluminium gegossenen Untergestell, welches mit einer Wasserrinne versehen ist, und einer Glocke *(SpGl)* aus paraffiniertem Aluminiumblech, die sich auf zwei Stahlspitzen drehend in dem Wasser auf und nieder bewegen kann. Die Glocke ist zur Stirnschreibung auf einer in konstantem Abstand sich befindenden Kymographientrommel *(Tr)* eingerichtet. Eine einfache Trommel mit Uhrwerk gehört zu dem Apparat und ist auf dem Stativ fest angebracht. Jedem Spirometer wird ein in Liter und Unterabteilungen geteilter Maßstab mitgegeben, welcher der genauen Ausmessung der Kurven dient. Beim Gebrauch läßt man immer zuerst die Spirometerglocke in ihrer tiefsten Stellung eine Nullinie auf der Trommel zeichnen. Mittelst dieser werden bei der Ausmessung die Kurven orientiert. Außerdem trägt das Spirometer eine feste Skala, welche die direkte Ablesung der Volumina in Liter gestattet. Zu dem vollständigen Apparat gehört ferner eine Uhr *(Z)*, welche Hundertstelminuten direkt auf die Trommel schreibt. Im Boden des Spirometers ist eine Vertiefung, welche zwei Schraubenflügel beherbergt (siehe Fig. 255). Diese können durch ein Uhrwerk betätigt werden und be-

wirken dann in ein paar Sekunden eine vollkommene Mischung der Gase im Spirometer. Diese Mischvorrichtung ist sehr wesentlich, wenn es sich darum handelt, unmittelbar nach Einatmung in das Spirometer eine genaue Durchschnittsprobe zu erhalten. Das Spirometer ist ferner mit vier Röhrenansätzen versehen. Eine weite und möglichst kurze dient zum Ein- und Ausatmen und wird mit dem unten zu beschreibenden Hahn verbunden. Eine andere ist ungefähr 8 *mm* weit und dient zur Einleitung von Gasen, wenn bestimmte Mischungen im Spirometer hergestellt werden sollen. Zwei kleine und enge Röhrchen endlich dienen zur Entnahme von Luftproben aus dem Spirometer.

Die Spirometer werden in zwei Größen hergestellt. Das größere mißt bis 7 *l*. Der Maßstab ist in $^1/_{10}$ *l* eingeteilt und 10 cm^3 können noch ge-

Fig. 246.



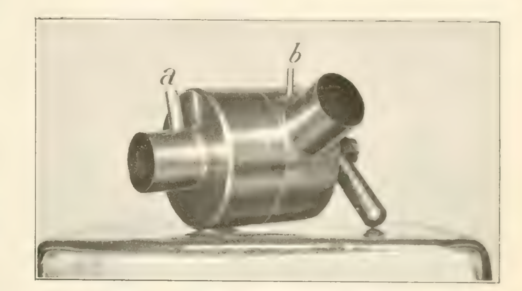
schätzt werden. Das kleinere mißt bis 1·5 *l* und ist in $^1/_{50}$ *l* eingeteilt, 2 cm^3 können noch geschätzt werden. Das kleinere dient ausschließlich für Bestimmungen des schädlichen Raumes, das größere für alle übrigen Bestimmungen.

Die Spirometer müssen genau horizontal aufgestellt und die Rinne bis zum Rande mit Wasser gefüllt werden.

Der Dreiwegehahn (Fig. 247) ist aus Metall mit 22 *mm*-Röhrenansätzen hergestellt und gestattet die Verbindung zwischen Mundstück und Spirometer oder zwischen Mundstück und äußerer Luft. Wenn der Handgriff vertikal steht, ist der Hahn verschlossen. Zwei enge Röhrchen *(a* und *b)* ermöglichen die Entnahme von Luftproben entweder vom Mundstück aus

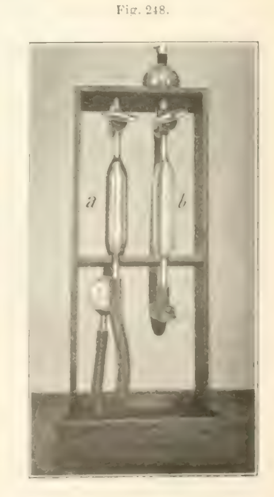
(a) oder aber nach Verschließung des Hahnes aus der Leitung zwischen Hahn und Spirometer *(b)*. Es ist gewöhnlich nicht möglich, die Gassammelröhren direkt an den Hahn oder das Spirometer anzuschließen. Die Verbindung wird dann durch sehr enge Bleiröhren (lichte Weite $^1/_2$ *mm*), deren schädlicher Raum vernachlässigt werden kann, hergestellt (Fig. 246, *B*).

Fig. 247.



Die Gassammelröhren (Fig. 248) sind permanent mit Niveaugefäßen mit Quecksilber verbunden und zu zwei oder vier auf Stativen montiert. Die Größe richtet sich nach der Menge Gas, welche zu einer Analyse erforderlich ist. Wir machen beinahe alle Analysen mit 10 cm^3 Gas und benutzen dafür Röhren von 15 bis 20 cm^3 Inhalt. Für den größeren Analysenapparat sind 21 cm^3 erforderlich, und man verwendet dann Gassammelröhren von ca. 30 cm^3. Für einige Zwecke ist es notwendig, die Proben momentan nehmen zu können. Dies geschieht dann in evakuierten Röhren *(b)*. Der Verbindungsschlauch dieser Röhren mit dem Niveaugefäß ist dickwandig und mit einem Schraubenquetschhahn versehen. Wenn die Röhre und der Hahn ganz mit Quecksilber gefüllt ist, wird die Niveaukugel in ihre unterste Stellung gebracht und mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Röhre wird in wenigen Sekunden evakuiert und der Quetschhahn dann verschlossen. Das Vakuum hält sich, wenn der Schlauch gut ist, tagelang.

Fig. 248.



Im folgenden wird vielfach von Bestimmungen während Muskelarbeit von bestimmter Größe die Rede sein. Für solche Bestimmungen benutzt man bequem Fahrradergometer, deren mehrere Modelle von *Zuntz, Benedict, Krogh* und *Martin* konstruiert worden sind. In *Krogh*s Modell wird eine elektromagnetische Bremsvorrichtung, die ohne irgendwelche mechanische Friktion arbeitet, mit einer sehr genauen Wägung des Bremseffekts und also der Arbeit verbunden. Bei Variationen der

Geschwindigkeit variiert gewöhnlich die Arbeit pro Umdrehung ein wenig. Die Wage schlägt aus und der Bremsstrom muß reguliert werden, bis sie wieder in Gleichgewicht kommt. In der neuesten Form des Apparates wird diese Regulation automatisch bewerkstelligt. Muskelarbeit von einer beliebigen Größe, bis 3000 Kilogrammeter pro Minute, kann auf diesem Apparat geleistet und gemessen werden.[1])

Die gewöhnliche gasanalytische Technik wird im folgenden als bekannt vorausgesetzt.[2]) Ich habe die *Haldane*schen Apparate und Methoden als die gleichzeitig bequemsten und für die meisten Zwecke genauesten gefunden und empfehle, als für alle vorkommenden Analysen genügend *Haldanes* Laboratoriumsapparat (Fig. 249), dessen Gasbürette 21 cm^3 faßt, von welchen 6 cm^3 in 0·01 cm^3 geteilt sind. Für die Analysen von Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserstoff und Stickoxydul gewährt der kleinere tragbare Apparat (Fig. 250) für „general air analysis", dessen Bürette nur 10 cm^3 faßt und von 7 bis 10 in 0·01 cm^3 geteilt ist, eine vollkommen befriedigende Genauigkeit, und die Analysen können damit in etwas kürzerer Zeit gemacht werden.

Für die Stickoxydulanalysen, welche man in Blutstrombestimmungen zu machen hat, ist eine Abänderung an dem kleinen Apparat wünschenswert, um die

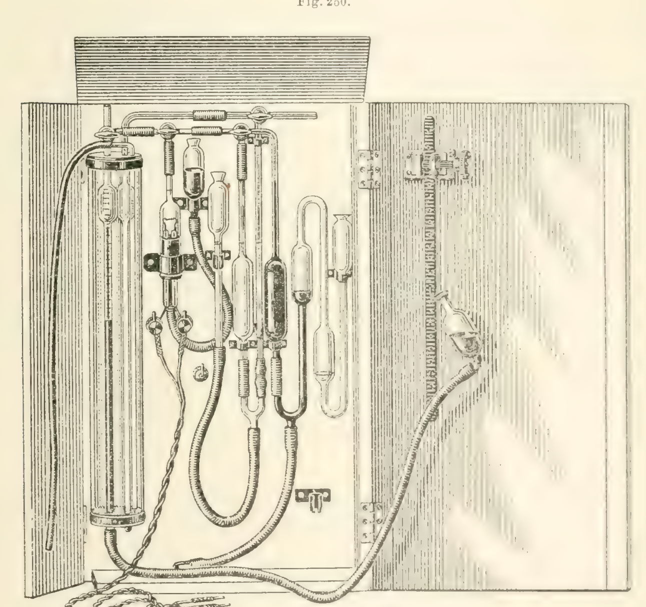
[1]) Die sämtlichen im Vorhergehenden beschriebene Apparate, das heißt registrierende Spirometer mit Kymographion, Drei- und Vierwegehähne, Hundertstelminuten anzeigende Uhren, Gassammelrohren auf Stativ, 3 *mm* Bleirohre für Probeentnahme und Fahrradergometern können von der Werkstätte des zoophysiologischen Laboratoriums, Ny Vestergade, Kopenhagen, geliefert werden.

[2]) [illegible] *Müller*, Biologische Gasanalyse. Dieses Handbuch. Bd. III.

Zusetzung von Wasserstoff während der Analyse bequemer zu gestalten und für die Kohlenoxydanalysen, die bei Gelegenheit der Gasdiffusionsbestimmungen zu machen sind, ist die etwas größere Genauigkeit, die man mit dem größeren Apparat erreichen kann, von wesentlicher Bedeutung. Eine sehr eingehende Beschreibung der Apparate und des Analysenverfahrens, die auch alle wesentlichen technischen Details berücksichtigt, findet man in *Haldanes* Buch.[2])

Hier muß nur noch das Überführen von Gasproben in den Analysenapparat kurz beschrieben werden. Das Überführen geschieht, indem man die

Fig. 250.



engen Verbindungen (Bleiröhre) mittelst einiger Kubikzentimeter der Probe auswäscht. Zu diesem Zweck bringt man einen Dreiwegehahn über die Gasbürette an (Fig. 251). Das Niveaugefäß des Analysenapparates wird so

---

[1]) Die *Haldane*schen Analysenapparate werden von *Siebe, Gorman & Co.*, 187 Westminster Bridge Road, London S. E., hergestellt. Ähnliche Apparate, die ich aber nicht persönlich kenne, werden auch von *Bleckmann & Burger*, Auguststr. 3 a, Berlin N. 24, geliefert.

[2]) Methods of Air Analysis. London 1912.

hoch gestellt, daß sich das Quecksilber in der Bürette dicht unter dem Hahn befindet. Die Verbindung mit der Gassammelröhre wird hergestellt und man läßt ca. 2 *cm*³ in die Bürette hinüberströmen. Durch Drehen des oberen Hahnes wird diese Menge wieder nach der Atmosphäre ausgetrieben, wobei man einen Finger bei *a* anbringt, um die Ausströmung zu regulieren und zu verhindern, daß das Quecksilber in Schwingungen gerät. Die Ausspülung mit 2 *cm*³ aus der Probe wird 3mal wiederholt und dann die Probe eingetrieben. Es entsteht dabei in der Gasbürette ein Überdruck. Um diesen zu beseitigen, verschließt man den Hahn der Gassammelröhre, ehe noch die Bürette gefüllt ist, und senkt dann das Niveaugefäß weiter, bis der atmosphärische Druck erreicht ist.

Bei den im Folgenden erwähnten Volummessungen an den Lungen und Luftwegen werden die Volumina aus Volumänderungen der Luft im Spirometer berechnet. In den Lungen befindet sich aber die Luft bei 37° und ist überdies bei dieser Temperatur mit Wasserdampf gesättigt. Die wahren Lungenvolumina sind deshalb entsprechend größer, und sie werden am einfachsten gefunden, indem man mit Hilfe der folgenden kleinen Tabelle (nach *Haldane*) die direkt berechneten Volumina zuerst auf 0° reduziert und dann auf 37° hinführt. Ist eine Bestimmung z. B. bei 17° und 750 *mm* Druck gemacht, wird das gefundene Volumen mit 91·11 multipliziert und mit 81·44 dividiert.

Für die meisten uns interessierenden Bestimmungen kann man aber die Reduktionen ganz entbehren und die Volumina, wie sie abgelesen sind, benützen, vorausgesetzt, daß sie alle bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zwischen etwa 15° und 20° gemacht worden sind.

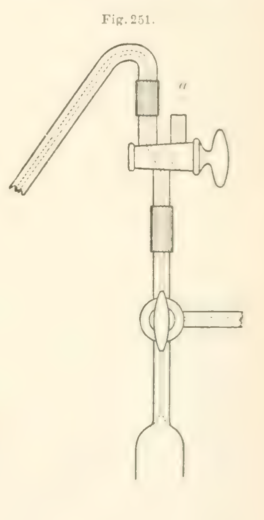
Tabelle für die Reduktion von feucht gemessenen Gasvolumina auf 0°, 760 *mm* Druck und Trockenheit (nach *Haldane*).

Grad	740	745	750	755	760	765	770	775	780
				Millimeter					
10	92·77	93·39	94·04	94·66	95·30	95·93	96·57	97·21	97·84
11	92·36	92·98	93·63	94·25	94·89	95·52	96·16	96·79	97·42
12	91·95	92·55	93·18	93·80	94·44	95·07	95·70	96·33	96·96
13	91·54	92·17	92·80	93·41	94·05	94·68	95·31	95·94	96·57
14	91·13	91·76	92·38	93·00	93·62	94·26	94·88	95·51	96·13
15	90·71	91·34	91·96	92·57	93·20	93·82	94·44	95·08	95·70
16	90·29	90·92	91·54	92·15	92·78	93·40	94·01	94·64	95·26
17	89·87	90·50	91·11	91·72	92·35	92·97	93·58	94·21	94·83
18	89·45	90·08	90·68	91·30	91·92	92·54	93·15	93·71	94·39
19	89·02	89·64	90·25	90·86	91·48	92·09	92·71	93·32	93·94
20	88·59	89·21	89·81	90·41	91·04	91·65	92·26	92·88	93·50
21	88·18	88·86	89·40	90·01	90·62	91·23	91·84	92·45	93·07
22	87·71	88·32	88·90	89·53	90·14	90·75	91·36	91·97	92·60
23	87·26	87·87	88·47	89·08	89·69	90·29	90·90	91·51	92·13
24	86·81	87·43	88·01	88·62	89·23	98·83	90·44	91·04	91·65
25	86·35	86·96	87·57	88·17	88·79	89·38	89·98	90·57	91·17
37	80·26	80·87	81·44	82·00	82·62	83·20	83·75	84·34	84·90

1. Die Bestimmung der Exspirationsstellung, Mittelstellung und Vitalkapazität der Lungen.

Das große Spirometer wird mit 3—4 *l* atmosphärischer Luft gefüllt und wie in Fig. 246 gezeigt aufgestellt. Die Versuchsperson wird mit Mundstück und Nasenklemme ausgerüstet und atmet einige Minuten lang durch den Hahn nach außen. Am Schluß einer normalen Exspiration wird dann der Hahn nach dem Spirometer umgedreht — am besten, ohne daß die Versuchsperson es bemerkt — und ein paar Atemzüge bei langsamer Trommeldrehung registriert. Dann wird eine möglichst tiefe Einatmung mit folgender möglichst tiefen Ausatmung befohlen und gleich nach diesen der Versuch beendet. Ehe man einen neuen Versuch machen kann, muß das Spirometer mit frischer Luft ausgespült werden. Die Volumina werden an der Kurve ausgemessen (Fig. 252).

Fig. 251.



Unter Exspirationsstellung bzw. Mittelstellung versteht man das totale Luftquantum, welches bei diesen Stellungen in den Lungen vorhanden ist. Zu den direkt abgelesenen Volumina muß man daher das Volumen der Residualluft addieren.

Unter normaler Mittelstellung *(Bohr)* versteht man die Menge Luft, welche durchschnittlich während normaler Respiration in den Lungen vorhanden ist. Die Mittelstellung wird gewöhnlich als Mittel zwischen Inspirations- und Exspirationsstellung berechnet. Diese Rechnungsweise gibt in den meisten Fällen etwas zu hohe Werte, da man länger in der Exspirations- wie in der Inspirationsstellung verharrt.

Die eigentliche Normalstellung der Lungen ist die Exspirationsstellung, bei welcher alle Respirationsmuskeln erschlafft sind.

Beispiel:

Im Spirometer bei normaler Exspirationsstellung 3·55 *l*

" " " " Inspirationsstellung 2·88 *l*

" " " tiefster " 1·17 *l*

" " " " Exspirationsstellung 4·94 *l*

Daraus Vitalkapazität 4·94—1·17 = 3·77 *l*

Reserveluft 4·94—3·55 = 1·39 *l*

Exspirationsstellung 1·39 *l* + Residualluft

Mittelstellung $1\cdot39 + \frac{3\cdot55 - 2\cdot88}{2}$ = 1·73 *l* + Residualluft

Die Genauigkeit der Bestimmungen wird dadurch beeinträchtigt, daß eine Versuchsperson, die nicht an der Mundstückatmung gewöhnt ist, zunächst nicht natürlich atmet. Nach einigen Minuten werden doch in der Regel die Unregelmäßigkeiten so klein, daß sie für die hier erwähnten Bestimmungen bedeutungslos erscheinen. Den Gang der Atmung erkennt man leicht, wenn man an der freien Öffnung des Hahns z. B. eine Pflaumfeder aufhängt, die von dem Luftstrom bewegt werden kann.

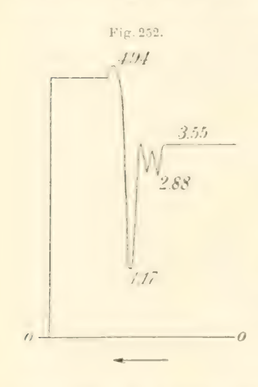
Viele Versuchspersonen atmen nicht gern so tief wie möglich ein und aus, und bestimmte Aufforderungen sind notwendig, um dies zu erreichen.

Die Lungenvolumina sind von der Körperstellung abhängig und müssen somit für jede besondere Stellung, mit der man zu arbeiten wünscht, bestimmt werden.

2. Die Bestimmung der Residualluft.

Das Volumen der Residualluft wird durch Vermischen mit einem bekannten Quantum Wasserstoff und Analyse des Gemisches bestimmt. Für diese Bestimmung muß zuerst die „Residualluft" des großen Spirometers bestimmt werden, das heißt das Luftquantum, welches es noch enthält, wenn die Glocke ihre tiefste Stellung einnimmt. Die Bestimmung der Residualluft des Spirometers ist der Residualbestimmung an einer Person ganz analog.

Fig. 252.



Man überzeugt sich zuerst, daß das Wasserniveau genau das richtige ist. Danach wird ein Stopfen in den weiten Röhrenansatz eingesetzt. Es hat sich als unzweckmäßig erwiesen, das Volumen von Röhren zusammen mit dem des Spirometers zu bestimmen. Bei einer mittleren Stellung der Glocke wird ca. $^1/_2$ *l* Wasserstoff zugeführt und der Inhalt des Spirometers durchmischt.[1]) Durch ein aufgelegtes Gewicht wird die Glocke zum Sinken gebracht, indem die Durchmischung fortgesetzt wird und die Luft durch die Gaszuleitungsröhre entweicht. Wenn die Glocke sich dem Boden nähert, wird eine Gasprobe in einen der beschriebenen Rezipienten genommen, und in dem Augenklick, wo die Glocke den Boden berührt, wird die Zuleitungsröhre verschlossen. Man entfernt jetzt das Gewicht von der Glocke und bringt ein entsprechendes Gewicht an der Gegengewichtstange an. Die Gaszuleitungsröhre wird wieder geöffnet, und man läßt ca. $^1/_2$ bis 1 *l* Luft einströmen, verschließt wiederum und nimmt das Gewicht weg.

1) Wasserstoff kann man auf Stahlflaschen haben. Wenn man nicht große Quantitäten braucht, ist es jedoch billiger und bequemer, das Gas mittelst Kippapparates aus Zink und Salzsäure zu entwickeln. Das Gas wird gereinigt, indem man es durch eine starke alkalische Lösung von Kaliumpermanganat streichen läßt.

Das Volumen muß an der Trommel registriert und sehr sorgfältig ausgemessen werden. Die Durchmischung wird die ganze Zeit fortgesetzt, und man nimmt schließlich eine Probe für die Analyse.

Die beiden Proben werden auf Wasserstoff durch Verbrennen analysiert. Wir beginnen immer die Verbrennung bei so niedriger Temperatur der Platinspirale, daß wir Explosionen vollständig verhüten. Wir glauben, daß dies von Wichtigkeit, sowohl für die Genauigkeit der Analysen wie für die Sicherheit des Apparates, ist. $^2/_3$ der nach der Verbrennung gefundenen Kontraktion ist Wasserstoff, $^1/_3$ Sauerstoff. Es ist aber einfacher, für diese Bestimmungen mit der ganzen Kontraktion zu rechnen.

Wenn man über einen geaichten Glasballon von entsprechendem Volumen (am bequemsten 1 l) verfügt, ist es einfacher und genauer, diesen für die Bestimmung zu benutzen (Fig. 253). Man setzt dann den bekannten Luftinhalt des Ballons zu dem Spirometer und bedarf nicht der Meßskala.

Beispiel:

Analyse von Probe I . . . . Kontraktion 25·37%.
" " " II nach Einfüllen von 1 l Luft . " 7·83%.

$$x \cdot 25{\cdot}37 = (1 + x)\, 7{\cdot}83$$

$$x(25{\cdot}37 - 7{\cdot}83) = 7{\cdot}83. \text{ Daraus } x = 0{\cdot}446\, l$$

+ Vol. des Stopfens in der Röhre 0·006 l

Residualluft des Spirometers 452 cm^3.

Wiederholte Bestimmungen der Residualluft des großen Spirometers dürfen ca. 20 cm^3 voneinander abweichen.

Fig. 253.



Für Bestimmungen der Residualluft von Menschen verbindet man auf gewöhnliche Weise das Spirometer mit dem Hahn und dem Mundstück. Der Verbindungsschlauch wird möglichst kurz bemessen. Die Röhrenleitungen vom Spirometer bis zum Hahn werden mit Wasser ausgemessen und die Volumina zur Residualluft des Spirometers addiert.

Das Spirometer wird mit 2—4 l (je nach Größe der Vitalkapazität) 10—15% Wasserstoff gefüllt, der Inhalt gut durchgemischt, etwas davon durch den Hahn ausgetrieben und eine Probe aus dem Spirometer unmittelbar vor dem Versuch entnommen. Die Versuchsperson atmet durch den Hahn nach der Atmosphäre so tief wie möglich aus. Danach wird der Hahn gedreht, und sie macht 4 tiefe Atemzüge aus und in das Spirometer und endet wie zuvor mit einer möglichst tiefen Ausatmung (Fig. 254).

Beispiel:

Tp. 16°. Bar. 755 *mm*. Residualbestimmung an Frau M.

Im Spirometer	2·85 *l*		
+ Residualluft des Spirometers	0·452 *l*	Probe I: Kontraktion . .	22·33 %
+ Schlauchverbindung . . .	0·089 *l*	Probe II: „ . .	17·41 %
Summe . .	3·39 *l*	Differenz . .	4·92 %

$$22{\cdot}33 \,.\, 3{\cdot}39 = (x + 3{\cdot}39)\, 17{\cdot}4$$

$$x = \frac{4{\cdot}92 \,.\, 3{\cdot}39}{17{\cdot}41} = 0{\cdot}958\, l$$

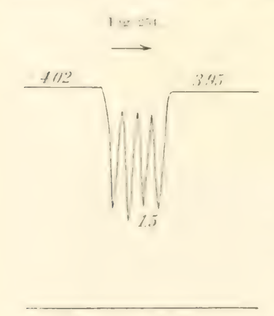
Davon in Mundstück und Hahn . . 0·022 *l*

Residualluft der Versuchsperson . 0·936 *l*.

$$\text{Wirkliches Volumen } 0{\cdot}936 \frac{92{\cdot}15}{82{\cdot}00} = 1{\cdot}05\, l.$$

An Stelle der Residualluft kann man natürlich auch direkt das Volumen der Lungen bei Exspirationsstellung bestimmen und dann zweckmäßig diese Bestimmung mit der unter 1 beschriebenen kombinieren. Dieses Verfahren ist jedoch mit Bezug auf die meisten Versuchspersonen weniger genau.

Fig. 254.



Fehlerquellen und Genauigkeit. Die Bestimmung der Residualluft ist — besonders an ungeübten Versuchspersonen — nicht eine sehr genaue, weil die Stellung nicht mit genügender Sicherheit reproduziert werden kann. Man muß durchschnittlich mit etwa 100 cm^3 Unsicherheit rechnen, aber an geübten kann man eine weit bessere Übereinstimmung erzielen.

Die letzte Ausatmung ist beinahe immer weniger tief als die erste. Dies ist teils ein Ermüdungsphänomen, teils hängt es davon ab, daß sich die totale eingeschlossene Luftmenge durch Absorption von Sauerstoff und Wasserstoff, die von der Ausscheidung von CO_2 nicht vollständig gedeckt wird, etwas vermindert hat. Die Absorption von Wasserstoff bewirkt einen Fehler, welcher die Residualluft zu groß erscheinen läßt, die Absorption von Sauerstoff dagegen einen solchen, der sie zu klein macht. Der Einfluß der beiden Fehler kann, wenn der Versuch in weniger als einer halben Minute durchgeführt wird, in Vergleich mit den reellen Schwankungen, die man findet, vernachlässigt werden.

Das Volumen der Residualluft ist von der Körperstellung abhängig. Bei Muskelarbeit nimmt es gewöhnlich etwas zu.

Von der Residualluft subtrahiert man für viele Zwecke das Volumen des „schädlichen Raumes" der Luftwege und bekommt so die „alveoläre Residualluft". Die Bestimmung des schädlichen Raumes wird unten be-

sprochen. Für Diffusions- und Blutstrommessungen kann man aber in der Regel die direkte Bestimmung entbehren und sich damit begnügen, den schädlichen Raum zu schätzen.

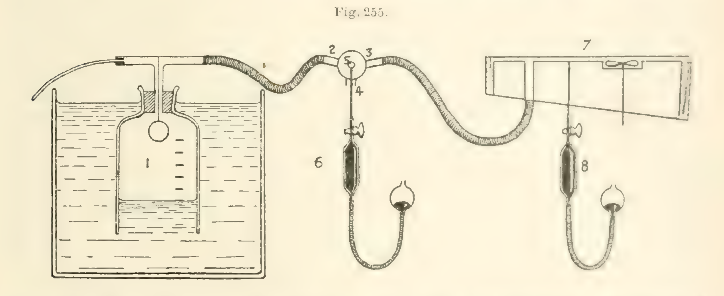
Die Schätzung geschieht nach einer von *Lindhard* aufgestellten Formel.[1]) Man mißt die Körperlänge des Individuums in sitzender Stellung vom Gesäß bis zum Kieferwinkel und hat dann

	für Männer	für Weiber
Körperlänge	68 ± n *cm*	66 ± n *cm*
schädlicher Raum (37°, feucht)	140 ± 7n *cm*³	115 ± 7n *cm*³

3. Die Bestimmung des schädlichen Raumes der Respirationswege.

Das Prinzip dieser von *Siebeck*[2]) angegebenen Bestimmung besteht darin, daß nach einer Einatmung von Wasserstoff die Luftwege sich mit diesem Gas füllen, während der Anteil, welcher in die Alveolen gerät, sich mit der Alveolarluft vollständig vermischt. Erfolgt jetzt eine Aus-

Fig. 255.



atmung und bestimmt man sowohl die totale ausgeatmete Wasserstoffmenge wie das Wasserstoffprozent in der Alveolenluft, welche zuletzt ausgeatmet wird, kann man aus diesen Daten den schädlichen Raum berechnen. Die folgende Aufstellung hat sich als zweckmäßig für diese Bestimmung erwiesen (Fig. 255).[3])

1 ist eine Glasglocke von ca. 800 *cm*³ und in 100 *cm*³ grob eingeteilt. Durch die Röhre links kann sie mit reinem Wasserstoff gefüllt werden. Man spült zu wiederholten Malen mit Wasserstoff aus, so daß auch die Röhre *2* bis zum Hahn gefüllt wird. Gewöhnlich werden zuletzt ca. 500 *cm*³ eingefüllt und die Glocke dann unter Wasser versenkt. Eine Art Ventil (Gummiball oder Korkplatte) kann die obere Öffnung verschließen. Der Schlauch *2* von ca. 12 *mm* lichter Weite führt nach dem Vierwegehahn *2*, *3*, *4*, *5*, welcher ähnlich wie der oben beschriebene Drei-

[1]) Proc. Physiol. Soc., Juni 1914; Journ. of Physiol. **48**.

[2]) Skand. Arch. Physiol. Bd. **25**. S. 87 (1911).

[3]) *Krogh* and *Lindhard*, The Volume of the „Dead Space" in Breathing. Journ. of Physiol. Vol. **47**. p. 30 (1913).

wegehahn gebaut, aber nur mit Röhren von 12 *mm* versehen ist. Der Handgriff ist mit einer Einschnappfeder ausgestattet, so daß die verschiedenen Stellungen geschwind und genau eingestellt werden können. Der für das Mundstück bestimmte Ansatz ist mit einem Röhrchen für Probeentnahme versehen.

Die Versuchsperson atmet durch *5* und *4* aus der Atmosphäre. Nach einer Exspiration wird der Hahn bis *2* gedreht und der Wasserstoff wird inspiriert. Es ist vorzuziehen, wenn die Versuchsperson selbst den Hahn im richtigen Moment dreht, und man muß sicher sein, daß keine Exspirationsbewegung nach *1* ausgeführt wird. Sogleich nach der Inspiration wird der Hahn weiter bis *3* gedreht und 600—800 cm^3 in das kleine Spirometer exspiriert. In diesem befinden sich im voraus etwa 400 cm^3 Luft, mit welcher Menge die Exspirationsluft vermischt wird.[1] Die Exspiration wird an der langsam rotierenden Trommel registriert. Viele Leute sind geneigt, am Anfang der Exspiration noch eine ganz kleine Inspirationsbewegung zu machen. Eine solche Inspiration verdirbt den Versuch, und es ist daher wichtig, daß sie sogleich aus der Kurve verraten wird. Wenn die gewünschte Menge exspiriert ist, und während die Exspiration seitens der Versuchsperson noch fortgesetzt wird, wird der Hahn geschlossen und eine Alveolarluftprobe in die, am besten evakuierte Röhre *6* genommen. Der Inhalt des Spirometers und Verbindungsschlauchs wird schnell durchmischt, indem der Schlauch mit den Händen abwechselnd zusammengepreßt und losgelassen wird, während die Schraubenflügel rotieren, und man nimmt aus dem Spirometer eine zweite Probe. Die beiden Proben werden auf Wasserstoff analysiert. Man rechnet auch hier nicht mit dem Wasserstoffprozent, sondern mit der Kontraktion und setzt dann den inspirierten Wasserstoff zu 150 % Kontraktion statt 100 % H_2 oder, da er nie ganz rein ist, zu 149·5 % statt 99·7 %.

Die Residualluft des Spirometers sowie das Volumen der Leitung *3*—*7* muß natürlich ein für allemal bestimmt sein.

Die Berechnung des schädlichen Raumes geschieht nach folgender Formel: *E* sei das Volumen der Exspiration, aus der Spirometerkurve abgelesen, h_e ist das Kontraktionsprozent der Exspirationsluft, h_i dasjenige der Inspirationsluft und h_a das der Alveolarluft. *S* ist der schädliche Raum. Wir haben dann die totale ausgeatmete Wasserstoffmenge Eh_e gleich der Summe der Mengen, welche aus dem schädlichen Raume respektive den Alveolen gekommen ist, oder

$$Eh_e = Sh_i + (E - S) h_a,$$

$$\text{woraus } S(h_i - h_a) = Eh_e - Eh_a$$

$$S = \frac{Eh_e - Eh_a}{h_i - h_a}.$$

Eh_e ist die totale ausgeatmete Wasserstoffmenge und folglich gleich der Menge, welche sich im Spirometer nach Abschluß des Versuches be-

[1]) Wenn man zu wenig Luft im Spirometer hat, bekommt man leicht ein für die Analyse zu hohes Wasserstoffprozent.

findet. Diese Menge berechnet man aus der Analyse von Probe II durch Multiplikation mit der totalen, im Spirometer vorhandenen Luftmenge.

Beispiel:

Im Spirometer am Anfang . .	0·400 *l*		
am Ende . . .	0·851 *l*		
Volumen der Exspiration . .	0·451 *l*	Probe I 25·87%	Kontraktion
Residualluft und schädl. Raum des Spirometers	0·208 *l*	Probe II 25·58%	„
Abgelesene Luftmenge	0·851 *l*		
Totale Menge . .	1·059 *l*		

$Eh_e = 1·059 \times 25·58 = 27·10$

$Eh_a = 0·451 \times 25·87 = 11·65$

Differenz . . 15·45 ⎫ Daraus der schädl. Raum S = 125 *cm*³

$h_i - h_a = 149·5 - 25·87 = 123·6$ ⎭ im Mundstück und Hahn . . 28 *cm*³

Persönlicher schädl. Raum . 97 *cm*³.

Fehlerquellen und Genauigkeit. Die theoretische Voraussetzung dieser Methode — daß die Alveolarluft sogleich nach der Inspiration ein völlig einheitliches Gemisch darstellt — hat sich bei der von *Lindhard* und *Krogh* angestellten eingehenden Prüfung als nicht stichhaltig erwiesen. Nach einer Inspiration von 0·5 *l* H_2 fanden wir z. B. in einer Alveolarluftprobe nach 1 *l* Exspiration 14·0% H_2 und nach einem weiteren Liter nur noch 13·0%. Eine Berechnung zeigt aber, daß, wenn sowohl die Inspiration wie die Exspiration möglichst klein gemacht werden, der Einfluß von Fehlern dieser Größenordnung nur wenige Kubikzentimeter auf dem schädlichen Raum ausmachen wird. In- und Exspirationen werden daher so klein gewählt, daß man eben noch sicher sein kann, daß der schädliche Raum jedesmal vollständig ausgespült wird. Dazu genügen, wie *Lindhard* und *Krogh* gefunden haben, In- und Exspirationen von 3- bis 6mal das Volumen des schädlichen Raumes. Die untere dieser Grenzen darf nicht überschritten werden. Wenn man über die obere hinausgeht, verlieren die Bestimmungen anfangs nur wenig an Zuverlässigkeit, aber bei größeren Respirationen werden die Werte ganz unsicher.

Als Genauigkeitsbeispiel gebe ich die folgende kleine Reihe von Bestimmungen an A. K.

Inspiration *l* H_2	Exspiration *l*	Schädl. Raum *cm*	
0·5	0·7	154	
0·5	0·65	131	
0·5	1·0	150	
0·5	1·0	150	
0·5	1·1	150	
0·5	0·85	146	
0·75	0·8	156	
0·5	0·6	136	
0.75	0·65	125	
0·6	0·8	132	
0·6	0·8	136	Strenge Muskelarbeit
0·6	0·8	148	

Das Mittel dieser Bestimmungen ist 143 ± 3 *cm*³ und der mittlere Fehler $\varkappa = \pm$ 11 *cm*³. Das wahre Volumen (37°) wird $143 \cdot \frac{82\cdot6}{92} = 159$ *cm*³.

Lindhard und *Krogh* haben ferner gezeigt, daß, wenn man den schädlichen Raum z. B. mit einer Glasröhre von bekanntem Volumen vermehrt, man auch tatsächlich das hinzugefügte Volumen in den Bestimmungen wiederfindet.

Lindhard hat neuerdings gefunden, daß die Mundstellung einen bedeutenden Einfluß auf die Bestimmungen des schädlichen Raumes ausübt. Das Volumen des Mundes ist ja sehr variabel, und wenn die Stellung der Kiefer nicht beachtet wird, kann man leicht Variationen im schädlichen Raume bis 30 *cm*³ oder mehr bei ein und derselben Versuchsperson vorfinden. Beispiel: J. L. bei kleinem Mund 103 *cm*³, bei großem Mund 137 *cm*³. Andrerseits kann, wenn die Mundstellung genau kontrolliert wird, eine noch etwas bessere Übereinstimmung der Werte erzielt werden als die oben angezeigte.

Es steht zu erwarten, daß auch der jeweilige Zustand der Bronchomotoren einen Einfluß auf die Größe des schädlichen Raumes ausüben kann. Ein solcher Einfluß ist jedoch bisher nicht experimentell erwiesen und eine merkliche oder gar enorme Erweiterung bei Muskelarbeit, wie sie *Haldane* und *Douglas*[1]) glaubten festgestellt zu haben, findet jedenfalls nicht statt.

Die Bestimmungen des schädlichen Raumes werden besonders dafür angewendet, um die mittlere Zusammensetzung der Alveolarluft aus Analysen der Exspirationsluft und Messungen der Respirationstiefe berechnen zu können.[2]) Dies geschieht nach der von *Bohr* aufgestellten Formel

$$x = \frac{Ee - Si}{E - S},$$

in welcher E das Exspirationsvolumen, S der schädliche Raum, e, i und x die prozentige Menge eines Gases respektive in der Exspirationsluft, Inspirationsluft und Alveolarluft ist.

Bei sehr tiefen Respirationen, wie z. B. während Muskelarbeit, werden Fehler mit Bezug auf S nur von geringem Einfluß sein, und man kann sich mit einer Schätzung begnügen, bei gewöhnlichen Respirationen zwischen 1 *l* und etwa 400 *cm*³ muß S genau bestimmt werden, um zuverlässige Werte für x zu erhalten, und bei ganz kleinen Respirationen genügt auch die genauest mögliche Bestimmung von S nicht mehr, und man ist auf direkten Analysen der Alveolarluft ad modum *Haldane*[3]) hingewiesen.

[1]) Journ. of Physiol. Vol. **45**. p. 235 (1912).

[2]) *Krogh* and *Lindhard*, On the average composition of the alveolar air. Journ. of Physiol. Vol. **47**. p. 431 (1914).

[3]) *Haldane* and *Priestley*, Journ. of Physiol. Vol. **33**. p. 240 (1905).

4. Die Bestimmung des Gasdiffusionskonstanten der Lungen.

Die Gasdiffusion könnte man berechnen, wenn man die Lungenoberfläche, die durchschnittliche Dicke der Alveolarwand und den spezifischen Diffusionskonstant der Wand kannte. Diese Größen sind aber sämtlich unbekannt und zurzeit einer, wenn auch bloß annähernden Bestimmung, unzugänglich. Man muß daher die Diffusion direkt in den Lungen messen. Man verfährt dabei so, daß man ein Gas, welches durch die Alveolarwand diffundieren kann, in die Lungen bringt und untersucht, wieviel davon in gemessener Zeit aus den Alveolen in das Blut diffundiert. Um einen Diffusionskonstant hieraus zu berechnen, ist es aber notwendig, außerdem die mittlere Spannung des Gases sowohl in den Alveolen wie im Blute während des Versuches zu kennen. Nur dann kann man die mittlere Spannungsdifferenz und dadurch die Menge Gas, welche pro Millimeter Druckdifferenz in der Zeiteinheit diffundiert, berechnen.

Die allermeisten Gase diffundieren so schnell und sind im Blute so schwer löslich, daß das Blut schon lange, ehe es aus den Lungen gekommen ist, damit praktisch gesättigt wird. Man kann dann die mittlere Spannung eines solchen Gases während der Passage nicht bestimmen, und es ist für Diffusionsversuche völlig unbrauchbar. Das einzige Gas, welches sich für Diffusionsbestimmungen verwenden läßt, ist das Kohlenoxyd, weil es vom Hämoglobin sehr fest gebunden wird. Wenn man nur kleine Mengen in das Blut diffundieren läßt, kann man, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, damit rechnen, daß seine Spannung im Blute während der Passage nicht merklich über Null steigt. Der volle Druck des Kohlenoxyds in den Alveolen ist somit als Spannungsdifferenz verfügbar und es kommt nur darauf an, den mittleren Druck und die verschwundene Menge zu bestimmen.

Für die Bestimmung verwendet man das große Spirometer (7 *l*) mit Dreiwegehahn, Verbindungsschlauch, der wenigstens 50 *cm* lang und von 150 cm^3 Volumen sein muß, Mundstück und Nasenklemme, Gassammelröhren für 25 bis 30 cm^3, die mittelst einer Gabelröhre zu zwei mit der Röhre *b* des Hahnes verbunden werden (Fig. 246), und den größeren *Haldane*schen Analysenapparat.

Die Methodik der CO-Diffusionsbestimmungen ist von *Marie Krogh* ausgearbeitet und auf die verschiedenen möglichen Fehlerquellen hin näher untersucht worden. Sie wird demnächst über die Resultate der Bestimmungen an einer Anzahl verschiedener Personen berichten. Hier werden die Ergebnisse nur, soweit sie methodisch von Bedeutung sind, berücksichtigt.

Die Bestimmungen werden folgendermaßen ausgeführt. Im Spirometer wird eine CO-Mischung von ungefähr 1% hergestellt. Das Kohlenoxyd stellt man sich aus Ameisensäure (1 Teil) und konzentrierter Schwefelsäure (2 Teile) her. Es wird mit 20% KOH gewaschen und am besten in einem kleinen Gasometer, das man aus einer *Woulff*schen Flasche und einem Hahntrichter herstellt, aufbewahrt. Man gießt in den Trichter jedes-

mal soviel Wasser, wie man Kohlenoxyd braucht und treibt es dadurch in das Spirometer hinüber. Nach der Vermischung wird auch der Schlauch bis zum Dreiwegehahn durch Austreibung von $^1/_2$ *l* mit der CO-Mischung gefüllt. Die Versuchsperson atmet zunächst eine kurze Zeit durch Mundstück und Hahn aus der Atmosphäre. Nachdem die Trommel und die Zeitschreibung in Gang gesetzt sind, macht sie auf gegebenen Befehl eine Ausatmung bis zur Residualluft. Der Hahn wird dann gedreht und sie macht eine tiefe Einatmung aus dem Spirometer. Nach ein paar Sekunden wird wieder ausgeatmet, und zwar wenigstens soviel, daß man sicher sein kann, daß der Schlauch bis zum Spirometer mit Alveolarluft gefüllt ist.[1]) Der Hahn wird dann geschlossen und durch die Röhre *b* am Hahn wird aus der Leitung eine Probe der Alveolenluft genommen. Nach etwa 0·1 Minute wird der Hahn wieder nach dem Spirometer geöffnet und eine erneute tiefe Ausatmung gemacht. Unmittelbar nachher wird der Hahn nach außen gedreht, eine zweite Alveolarluftprobe aus der Leitung genommen und die Trommel zum Stillstand gebracht.

Die Kohlenoxydanalysen müssen mit großer Sorgfalt gemacht werden, weil die absoluten Mengen von Kohlenoxyd sehr gering sind und die Fehler daher einen sehr großen Einfluß auf das Resultat ausüben können. Man absorbiert daher zuerst die Kohlensäure und bestimmt danach sowohl die Kontraktion nach Verbrennung, wie auch durch Absorption die gebildete CO_2-Menge. Die letztere soll genau das Doppelte der Kontraktion betragen. Wenn das nicht der Fall ist, sind entweder noch andere brennbare Gase im Gemisch vorhanden, oder der Apparat ist nicht ganz rein. Wenn die Kontraktions- und CO_2-Werte gut stimmen, benutzt man die Summe beider. Wenn kleine Abweichungen zwischen den beiden Zahlen vorhanden sind, und besonders wenn die CO_2-Werte etwas mehr als doppelt so groß wie die Kontraktionswerte sind, gibt man nach der Erfahrung von *M. Krogh* den Kontraktionszahlen den Vorzug. In der Berechnung ist es ganz gleichgültig, ob man die Kohlenoxydzahlen selbst oder beliebig andere, damit proportionale Werte benutzt.[2]) In vielen Fällen ist es vorteilhaft, wenn auch nicht notwendig, den Sauerstoff zu bestimmen. Zu dem direkt durch Absorption gefundenen Sauerstoffwerte muß man dann noch den bei der CO-Verbrennung verbrauchten Sauerstoff hinzuaddieren.

[1]) Die für bestimmte Fälle günstigste Größe der Ausatmung wird unten näher besprochen.

[2]) Im hiesigen Laboratorium sind die CO-Analysen mittelst eines speziell dafür eingerichteten sehr genauen Analysenapparates, der noch die Bestimmung von 0·001% gestattet, ausgeführt worden. Dieser Apparat, dessen Burette 35 cm^3 faßt, von welchen 8% in 0·01% geteilt sind, ist nach dem *Petterson*schen Prinzip eingerichtet, weil das *Haldane*sche Kalimanometer für die gewünschte Genauigkeit nicht empfindlich genug ist. Die große Genauigkeit hat sich für das Fahnden auf Fehlerquellen, sowohl bei der Analyse wie in der Bestimmung als Ganzes, als sehr nützlich erwiesen. Sie ist aber schwer zu erreichen und, wenn die hier gegebenen Vorschriften genau befolgt werden, nicht für die Bestimmungen absolut notwendig.

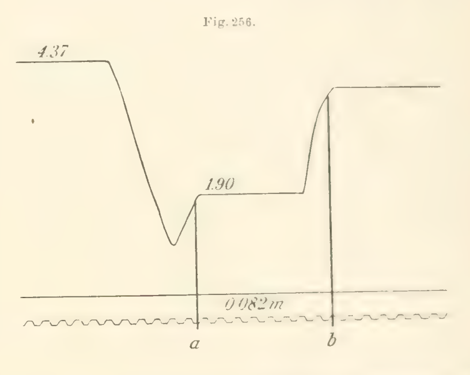
Die Berechnung der Diffusion wird am besten an der Hand eines Beispiels erörtert. Die erhaltene Kurve (Fig. 256) wird folgendermaßen ausgemessen. Man mißt in Litern den vertikalen Abstand zwischen den Linien 4·37 und 1·90. Dieser Abstand entspricht dem Luftvolumen, welches mit der Residualluft in den Lungen während des Versuches eingeschlossen war.

Tp. = 16°, Barometer 747 *mm*.

4·37—1·90	2·47 *l*
Alveoläre Residualluft	1·23 *l*
Eingeschlossene Luftmenge	3·70 *l*

Man zeichnet die vertikalen Linien a und b so, daß sie die Ausatmungskurven in einem vertikalen Abstand von den horizontalen Kurvenstrecken von ungefähr 150 *cm* schneiden. Dieser Abstand entspricht dem gewöhnlichen schädlichen Raum. Wenn man über eine Bestimmung des schädlichen Raumes der betreffenden Person verfügt, benützt man natürlich diese, vermehrt mit dem schädlichen Raum des Mundstückes und Hahns. Die beiden Linien entsprechen den Zeitpunkten, wann die Luftproben die Lungenalveolen verließen. Ihr Abstand in Minuten ist die Dauer des Versuches.

Fig. 256.



Die beiden Analysen ergaben

	I	II
Kontraktion	0·245%	0·140 „
CO_2	0·490 „	0·275 „
Summe . . .	0·735 „	0·415 „

Die Menge CO, welche zu jeder Zeit aus den Alveolen in das Blut diffundiert, ist der gleichzeitigen CO-Konzentration C proportional und man hat daher die Differentialgleichung

$$d C = - k C d t$$

oder mit der Anfangskonzentration 0·735 und der Endkonzentration 0·415 nach t = 0·082 Minuten.

$$k = \frac{\log C_0 - \log C_t}{t \log e} = \frac{0·866 - 0·618}{0·082 \times 0·4343} = 6·98.$$

Nach dieser Formel entspricht *k* der Menge CO in Kubikzentimetern, welche pro Minute und pro Kubikzentimeter Lungenvolumen in das Blut diffundieren würde, wenn die Lungen mit reinem CO gefüllt wären und die CO-Spannung des Blutes konstant auf 0 gehalten werden könnte.

Aus *k* berechnet man dann weiter den Diffusionskonstant D als die Menge CO, welche durch die Lungen als Ganzes pro Minute und pro Millimeter Druckdifferenz diffundieren kann. Man findet

$$D = \frac{V k}{P},$$

in welcher Formel *V* das Luftvolumen in den Lungen, in Kubikzentimetern ausgedrückt, P den Druck in Millimetern Hg bedeutet. Der Druck ist gleich dem jeweiligen Barometerstand — der Wasserdampftension, welche bei 37° in den Lungen zu 47 *mm* gesetzt werden kann. Um jetzt D in Kubikzentimetern bei 0° und 760 *mm* ausgedrückt zu bekommen, muß natürlich V auf 0° und 760 *mm* reduziert werden.

Wenn man der äußersten rechnerischen Genauigkeit zustrebt, müssen selbstverständlich alle diese Reduktionen ausgeführt werden. Da aber die Volumenbestimmungen immer auf wenigstens 1% unsicher sind, und da der Barometerstand als Korrektionsfaktor sowohl in V wie in P eingeht, kann man bei gewöhnlicher Temperatur und unter der Voraussetzung, daß die Residualluft nicht bei sehr abweichendem Barometerstand bestimmt worden ist, die direkt abgelesenen Volumina unreduziert benutzen und nur mit einem, vom Druck unabhängigen und mit der Temperatur nur wenig variierenden Faktor (R) multiplizieren. Man hat z. B. bei 16° und 740 *mm* Druck

$$\frac{V}{P} = \frac{V_{16} \times 0{\cdot}9029}{693} = V_{16} \times 0{\cdot}00130.$$

und bei 16° und 770 *mm* Druck

$$\frac{V}{P} = \frac{V_{16} \times 0{\cdot}9401}{723} = V_{16} \times 0{\cdot}00130$$

Der Reduktionsfaktor R variiert folgendermaßen mit der Temperatur:

14°	R = 0·00131
16°	0·00130
18°	0·00129
20°	0·00128

Im oben angeführten Beispiel hat man somit den Diffusionskonstant für Kohlenoxyd

$$D = V_{16}\, k\, R_{16} = 3700 \,.\, 6{\cdot}98 \,.\, 0{\cdot}00130 = 33{\cdot}1.$$

Die Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Gase in einer Flüssigkeit sind mit den Absorptionskoeffizienten proportional und mit den Quadratwurzeln der Molekulargewichte umgekehrt proportional. Man kann nun infolge Untersuchungen von *Cushny*[1]) annehmen, daß die Scheide-

[1]) Journ. of Physiol. Vol. **40**. p. 26 (1910).

wände zwischen Blut und Lungenluft sich in ihren Absorptionsverhältnissen ungefähr wie Wasser verhalten und somit die Absorptionskoeffizienten für Gase in Wasser benutzen. Man findet dann für die physiologisch wichtigen Gase Sauerstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Stickoxydul und Wasserstoff:

$$D_{O_2} = D_{CO}\frac{0{\cdot}0242\sqrt{28}}{0{\cdot}0184\sqrt{32}} = 1{\cdot}23\,D_{CO}.\quad D_{CO_2} = D_{CO}\frac{0{\cdot}568\sqrt{28}}{0{\cdot}0184\sqrt{44}} = 24{\cdot}6\,D_{CO}.$$

$$D_{N_2} = D_{CO}\frac{0{\cdot}0122\sqrt{28}}{0{\cdot}0184\sqrt{28}} = 0{\cdot}66\,D_{CO}.\quad D_{N_2O} = D_{CO}\frac{0{\cdot}4\sqrt{28}}{0{\cdot}0184\sqrt{30}} = 21\,D_{CO}.$$

$$D_{H_2} = D_{CO}\frac{0{\cdot}0166\sqrt{28}}{0{\cdot}0184\sqrt{2}} = 3{\cdot}37\,D_{CO}.$$

Fehlerquellen und Genauigkeit. Die Genauigkeit der Diffusionsbestimmungen hängt von der Analysengenauigkeit, der Bestimmung der Versuchsdauer und den Volumbestimmungen ab.

1. Die Analysen können mittelst des größeren *Haldane*schen Apparats mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}005\%$ durchgeführt werden, wenn man mit sehr großer Sorgfalt arbeitet. Wenn man in der ersten Probe etwa $0{\cdot}5\%$ CO hat und in der zweiten etwa $0{\cdot}2\%$, können Fehler von $0{\cdot}01\%$ auf beide Analysen, aber in entgegengesetzter Richtung, höchstens eine Abweichung von 7% mit Bezug auf D herbeiführen.

2. Die Dauer kann gewöhnlich leicht bis auf 1% genau bestimmt werden.

3. Die Genauigkeit der Volumbestimmung ist, wie oben angeführt, gewöhnlich $100\,cm^3$ oder 2—3%. Wenn der schädliche Raum nicht bestimmt, sondern geschätzt ist, kann dadurch noch ein Fehler von 1% herbeigeführt werden.

4. Es ist eine Voraussetzung für die Berechnung, daß die CO-Spannung im Blute während des Versuches keine meßbare Größe erreicht. Eine Überschlagrechnung zeigt, daß dies tatsächlich zutrifft. Rechnen wir z. B. mit einem CO-Prozent am Anfang von 0·5 und am Schlusse von 0·2 und mit einem Lungenvolumen von $3\,l$, sind während des Versuches von $0{\cdot}1\,m$ Dauer $\frac{0{\cdot}3}{100}\,.\,3000 = 9\,cm^3$ CO aufgenommen worden. Das durchschnittliche Minutenvolumen ist $4\,l$ und die CO-Kapazität $180\,cm^3$ pro Liter. Die Sättigung wird somit $\frac{9}{180 \times 0{\cdot}4} = 12{\cdot}5\%$. Nach der Kurve von *Douglas*, *Haldane* and *Haldane*[1]) entspricht dies einer CO-Spannung von $0{\cdot}01\%$ einer Atmosphäre. Die mittlere CO-Spannung im Blute während des Versuches ist dann $0{\cdot}005\%$, während die mittlere Spannung in den Alveolen ungefähr $0{\cdot}35\%$ beträgt. Die Spannungsdifferenz ist somit als 0·345 statt 0·35 in Rechnung zu bringen und man findet den Diffusions-

[1]) Journ. of Physiol. Bd. **44**. S. 278 (1912).

konstant etwa 1% zu niedrig. Wenn mehrere Versuche nacheinander an derselben Person gemacht werden, wird sich das CO im Blute anhäufen und etwas größere Fehler können entstehen. 2—3 Versuche können jedoch immer mit der hier beschriebenen Technik unmittelbar nacheinander folgen, ohne einen merklichen Fehler zu bedingen.

Der kombinierte Einfluß der verschiedenen Fehler bewirkt, daß die mittlere Abweichung der einzelnen Bestimmungen einer Reihe an derselben Person während der Ruhe angestellten Versuche ca. 5% betragen wird.[1] Dies gilt, wenn sämtliche Versuche auf das mittlere Lungenvolumen reduziert sind. Wie unten näher erörtert wird, ist nämlich der Diffusionskonstant von dem Lungenvolumen in gesetzmäßiger Weise abhängig.

Der Einfluß des Lungenvolumens auf den Diffusionskonstant. Die Berechnung des Diffusionskonstantes bei Mittelstellung der Lungen. Die Größe des Diffusionskonstantes ist von dem jeweiligen Lungenvolumen abhängig. Wenn die Alveolen als dehnbare Kugel betrachtet werden dürfen, muß die Oberfläche dem Quadrat der dritten Wurzel des Volumens proportional sein. Ferner wird die Dicke der dehnbaren Wand umgekehrt proportional der Oberfläche sein. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist proportional der Oberfläche und umgekehrt proportional der Dicke, und man hat somit unter der genannten Voraussetzung, daß D der vierten Potenz der dritten Wurzel des Volumens proportional sein muß,

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{4/3}$$

Es hat sich aber herausgestellt, daß diese theoretische Ableitung den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. *M. Krogh* hat z. B. die folgende typische Reihe von Werten an einer Versuchsperson bei verschiedenen Volumina der eingeschlossenen Luft erhalten:

Versuch	Abs. Lungenvolumen in Liter	k	D
1	1·92	11·80	30·6
2	2·14	10·75	32·6
3	2·32	9·95	31·3
4	2·72	8·70	32·6
5	3·48	6·65	30·8
6	3·63	6·30	32·2
7	3·71	6·25	31·8
8	3·88	6·70	36·0
9	4·47	6·60	40·9
10	4·63	5·65	38·2

In den Bestimmungen mit eingeschlossenen Luftmengen über 3·4 *l* ist k innerhalb der Fehlergrenzen konstant und D somit mit V proportional. Bei Mengen unter 3·4 *l* wächst k dagegen schnell an, und D wird ungefähr konstant und somit vom Volumen unabhängig. Dieses Verhalten ist mit

[1] In den Versuchen von *M. Krogh* ist die mittlere Abweichung, der größeren Analysengenauigkeit entsprechend, ca. 3%.

Formänderungen der Alveolen verknüpft.[1] Bei größerem Luftinhalt sind die Alveolen mehr oder weniger kugelig und die Wände sind glatt. Volumänderungen finden ohne oder nur mit geringen Formänderungen statt durch Dehnung der Wände. Von einem bestimmten Volumen ab, welches mit der natürlichen Mittelstellung sehr nahe zusammenzufallen scheint, verhalten sich aber die Alveolen bei fortgesetzter Verminderung des Volumens ganz anders. Die Wände ziehen sich nicht mehr zusammen, sondern legen sich in Falten. Die Oberfläche und somit D hält sich dann konstant, während sich das Volumen vermindert.

Hieraus ergibt sich die Regel von der Reduktion des Diffusionskonstantes auf die normale Mittelstellung. Wenn man eine Bestimmung bei kleinem Lungenvolumen macht, bestimmt man k und V und der dadurch gefundene Diffusionskonstant ist mit dem bei der Mittelstellung gleich. Macht man dagegen eine Bestimmung bei größerem Volumen der eingeschlossenen Luftmenge, bestimmt man nur k und findet D durch Multiplikation von k mit dem aus speziellen Bestimmungen bekannten Volumen bei der Mittelstellung V_M.

In Versuchen an Personen, die nicht an Atmung an Apparaten geübt sind, ist die letztere Methode die leichteste und zugleich die genaueste, da man eine genaue Mittelstellungsbestimmung ziemlich leicht erhalten kann, und es dann nicht darauf ankommt, daß die Versuchsperson im Diffusionsversuche selbst genau bis zur Residualluft ausatmet.

Die Wirkung von Kreislaufänderungen auf die Lungendiffusion

Wenn die Durchmischung des Blutes in den Lungenkapillaren eine augenblickliche und vollkommene wäre und der Diffusionsweg somit nur der Dicke der Scheidewand entspräche, müßte der Diffusionskonstant unabhängig vom Blutstrom sein. Es ist aber einleuchtend, daß das nicht der Fall sein kann, daß vielmehr auch innerhalb des Blutes in den Lungenkapillaren ein Spannungsabfall von der vorderen bis zur hinteren Kapillarwand vorhanden sein muß. Es fragt sich nur, wie groß dieser Spannungsabfall ist, und wie er mit Variationen im Blutstrom sich ändert. Wenn verhältnismäßig kleine Änderungen des Blutstromes meßbare Änderungen des Diffusionskonstantes herbeiführen könnten, würde der Wert der Diffusionsbestimmungen sehr beeinträchtigt werden, und es wäre notwendig, sie jedesmal mit Blutstrombestimmungen zu kombinieren. Direkte Versuche haben nun gezeigt, daß kleinere Blutstromänderungen, wie sie etwa in der Ruhe vorkommen, keine außerhalb der Fehlergrenzen gehenden Änderungen der Lungendiffusion herbeiführen. Bei sehr starker Vermehrung des Blutstroms, wie sie während anstrengender Muskelarbeit stattfindet, steigt aber der Diffusionskonstant deutlich an.

---

[1]) *Cloetta*, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. Bd. 66, S. 136—142 (1911).

Beispiel:

	Diffusionskonstant		Minutenvolumen
	CO cm^3		l
Ruhe	35·2	36·0	4·5
Arbeit (1000 *kg-m* pro Minute)	44·1	45·6	20

Die Bestimmungen während Muskelarbeit werden genau wie in der Ruhe ausgeführt. Nur macht man sowohl die Vorperiode wie die Versuchsperiode so kurz wie möglich (Versuchsperiode von 0·06 *m*) und benutzt daher eine evakuierte Gassammelröhre für die erste Probe.

5. Die Bestimmung des Minutenvolumens des Blutstroms.

Wenn das Blut in den Lungen mit irgend einem fremden Gas in Berührung kommt und sich mit diesem während der Passage vollständig sättigen kann, wird die in gewisser Zeit verschwundene Gasmenge ein Maß für den Blutstrom. Die Bestimmung ist der Diffusionsbestimmung ganz analog, nur das angewandte Gas ist verschieden. Hier muß man ein Gas benutzen, das nicht mit dem Blute eine chemische Verbindung eingeht, aber zu gleicher Zeit leicht löslich ist und mit so großer Schnelligkeit diffundiert, daß man sicher sein kann, daß das Blut, wenn es die Lungen verläßt, im vollständigen Diffusionsgleichgewicht mit der Alveolenluft steht. Ein solches Gas ist das Stickoxydul, welches zuerst von *Zuntz*, *Müller* und *Markoff* für Blutstrombestimmungen angewendet wurde.

Das Stickoxydul ist im Blute ziemlich leicht löslich[1]) und geht mit den Blutbestandteilen keine chemische Verbindung ein, so daß nur die physikalisch lösliche Menge aufgenommen wird. Das Gas ist im Handel auf kleinen Stahlflaschen zu haben und läßt sich übrigens auch sehr leicht rein darstellen.[2]) Die Analyse scheint zwar in vielen Fällen große Schwierigkeiten bereitet zu haben, ist aber trotzdem bei richtigem Vorgehen leicht und mit vollkommen genügender Genauigkeit durchzuführen.

Die Bestimmung gestaltet sich in Ruheversuchen folgendermaßen.[3])

Die Aufstellung ist genau wie für die Diffusionsversuche Fig. 246. Man mischt im Spirometer 2 l Luft mit 1 l N_2O. Die Versuchsperson atmet wie in den übrigen Bestimmungen zunächst durch das Mundstück und den Hahn nach außen. In Versuchen dieser Art und speziell in solchen, die das Erlangen von Ruhewerten bezwecken, ist es notwendig, daß die Versuchsperson mindestens 15 Minuten in der gewünschten Stellung verharrt. Erst dann hat sich die Zirkulation den Verhältnissen vollkommen ange-

[1]) Man hat bisher nach Bestimmungen von *Siebeck* an Rinderblut [Skand. Arch. Physiol. Vol. 21. p. 368 (1909)] mit einem Absorptionskoeffizient von 0·43 gerechnet. Sehr gut übereinstimmende Messungen, die *Lindhard* und *Krogh* eben an Menschenblut gemacht haben, zeigten aber, daß die richtige Zahl 0·405 ± 0·005 ist.

[2]) Zur Darstellung benutzt man Ammoniumnitrat, welches einfach in einem Kolben erhitzt wird. Das Gas wird durch 2—3 vorgeschaltete Waschflaschen mit Ferrosulfatlösung gereinigt.

[3]) *Krogh* and *Lindhard*, Skand. Arch. Physiol. Vol. 27. p. 100 (1912).

paßt und man kann konstante Resultate bekommen. Einige Minuten vor dem Versuch läßt man dann Mundstück und Nasenklemme anbringen.

Nach einer gewöhnlichen Ausatmung wird dann der Hahn gedreht, und die Versuchsperson macht während einer Vorperiode von ca. 0·1—0·15 Minuten 3 mäßig tiefe (2 *l*) In- und Exspirationen (Fig. 257). Die Vorperiode hat den Zweck, eine gleichmäßige Gasmischung in den Lungen herzustellen und gleichzeitig das Lungengewebe mit N_2O zu sättigen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß durch diese Form der Vorperiode die Zirkulation am wenigsten gestört wird, während die Gasmischung in den Alveolen eine vollkommene wird. Nach der letzten Exspiration wird der Hahn geschlossen und dann eine Alveolarluftprobe in oben geschilderter Weise aus der Leitung genommen. Nach einer Versuchsperiode von ca. 0·2 Minuten wird in das Spirometer schnell bis zur Residualluft ausgeatmet und wieder eine Probe genommen. Während der Versuchsperiode soll die Lungenstellung der Versuchsperson der normalen Exspirationsstellung möglichst gleichkommen und die Respirationsmuskeln ganz erschlafft sein, so daß der Druck in den Lungen dem atmosphärischen gleichkommt.

3.50

2.43

0.25 m

Fig. 257.

In Versuchen, die mit Muskelarbeit verknüpft sind, fügt man zum Gemisch im Spirometer noch 0·2—0·3 *l* O_2. Man begnügt sich mit 2 tiefen Respirationen während der Vorperiode und macht die Versuchsperiode entsprechend kürzer. Bei angestrengter Muskelarbeit kommt man noch mit einer Versuchsperiode von 0·06 Minuten aus, weil der Kreislauf enorm gesteigert ist. Man muß natürlich in diesem Falle die erste Probe in eine evakuierte Röhre nehmen.

Die Analysen werden durch Verbrennung des Stickoxyduls mit Wasserstoff nach Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffs gemacht

Wasserstoff wird in einem ganz kleinen Gasentwicklungsapparat aus reinstem Zink und Salzsäure bereitet und mit Wasser gewaschen, um die mitgerissene Lösung zu beseitigen. Die Säure ist, wie in Fig. 258 gezeigt, gegen den Luftsauerstoff vollkommen geschützt und bevor man den Apparat in Gebrauch nimmt, spült man es gut mit Wasserstoff aus. Der Wasserstoffapparat ist mit dem Hahn (F Fig. 249) des großen *Haldane*schen Analysenapparates dauernd in Verbindung. Benutzt man den kleineren Apparat, muß noch ein Dreiwegehahn in die Verbrennungspipette eingesetzt werden.

Man nimmt für die Analyse zweckmäßig nur 9·5 (respektive 20) *cm*³ Luft. Für die Kohlensäureabsorption benutzt man in diesen Analysen statt gewöhnlicher 10⁰/₀iger Lauge konzentrierte Kalilauge, um die Absorption von N_2O auf ein Minimum herabzudrücken. Die Sauerstoffabsorptionsflüssigkeit ist die gewöhnliche (konzentrierte Kalilauge mit Pyrogallol). Nachdem man CO_2 und O_2 vollständig absorbiert hat, setzt man durch den Hahn soviel Wasserstoff zu der Analyse, daß die Gasbürette ungefähr gefüllt ist.[1] Man liest dann das Volumen aufs neue ab und verbrennt das Stickoxydul, indem man zuerst nur schwach glüht, um eine Explosion zu vermeiden, und dann, wenn das meiste schon verbrannt ist, die Spirale beinahe bis zur Weißglut erhitzt.

Fig. 258.



Es ist im *Zuntz*schen Laboratorium gefunden worden, daß Verbrennungen mittelst glühender Platinspirale von einer Spur Chlorwasserstoff stark beschleunigt werden und es wird daher empfohlen, die Verbrennungspipette mit ganz verdünnter Salzsäure zu reinigen und feucht zu benutzen. Unsere Erfahrungen gehen darauf hinaus, daß die Verbrennung schnell und vollständig erfolgt, wenn nur ein Überschuß an Wasserstoff und keine Spur Sauerstoff zugegen ist. Man muß daher den Sauerstoff aus der Analyse sehr sorgfältig absorbieren und ganz sicher sein, daß man mit dem Wasserstoff keinen Sauerstoff hineinbringt.

[1]) Wenn der Apparat mehrere Tage nicht benutzt worden ist, spült man, bevor man die Analyse beginnt, die Verbindungen zwischen diesem Hahn und der Bürette mit Wasserstoff aus.

Stickoxydul und Wasserstoff vereinigen sich nach der Formel

$$N_2O + H_2 = H_2O + N_2$$
1 Vol. 1 Vol. 0 1 Vol.

Die Kontraktion nach der Verbrennung ist somit gleich der vorhandenen Stickoxydulmenge.

Beispiel der Analysen:

	Probe I	Probe II
Luftmenge genommen	9·304	9·357
Nach Absorption von CO_2	8·824	8·690
„ „ „ O_2	7·499	7·573
„ Zufügung von H_2	9·353	9·323
„ Verbrennung von N_2O	8·367	8·491

Die Berechnung des Minutenvolumens.

Beispiel:

Versuchsperson J. J. Bar. 746 *mm*, Tp. 18·5°.
Dauer der Versuchsperiode 0·162 Min.

Volumen im Spirometer am Schluß	4·72 *l*
„ „ „ während des Versuches	1·80 *l*
„ in den Lungen „ „ „	2·92 *l*
+ alveoläre Residualluft	1·20 *l*
	4·12 *l*

Die obigen Analysen haben ergeben:

	Probe I	Probe II	I korr.	Differenz I korr. — II
CO_2-%	5·16	7·13		
O_2-%	14·24	11·94	14·66	2·72%
N_2O-%	10·60	8·89	10·91	2·02%
N_2-%	70·00	72·04	Mittel N_2O	$\left(\frac{I + II}{2}\right) = 9{\cdot}75$

Man findet immer, daß das Stickstoffprozent während des Versuches ansteigt. Dies rührt zum Teil davon her, daß eine kleine Menge Stickstoff aus dem Blut frei gemacht wird, weil die Stickstoffspannung des Gemisches niedriger ist als die des Blutes. Die auf diese Weise hervorgebrachte Steigerung ist jedoch, wie eine Berechnung zeigt[1], so klein, daß sie vernachlässigt werden kann. Zum größten Teil rührt die Steigerung davon her, daß sich die eingeschlossene Luftmenge während des Versuches vermindert hat, indem mehr $O_2 + N_2O$ absorbiert worden ist, als CO_2 freigemacht wurde. Wenn man jetzt die verschwundene Menge N_2O einfach aus den beobachteten Prozenten und dem oben gegebenen Volumen berechnen wollte, würde man einen Fehler begehen, indem das anfängliche

[1]) Skand. Arch. Physiol. Vol. 27. p. 107 (1912).

Volumen tatsächlich größer gewesen ist. Eine Korrektur wird am einfachsten bewerkstelligt, indem man die anfänglichen Prozente von O_2 und N_2O unter Voraussetzung einer unveränderten Stickstoffmenge korrigiert, das heißt im gegebenen Falle mit $\frac{72\cdot04}{70\cdot00}$ multipliziert. Die so korrigierten Prozente sind in obiger Tabelle angeführt, sowie auch die Differenzen zwischen diesen und den schließlichen Werten.

Wir haben somit die während des Versuches verschwundene N_2O-Menge $4\cdot12 \,.\, 0\cdot0202 = 0\cdot0834\ l$ und die verschwundene O_2-Menge $4\cdot12 \,.\, 0\cdot0272 = 0\cdot112\ l$.

Die mittlere N_2O-Spannung während des Versuches war $9\cdot75^0/_0$ und die Blutmenge, welche bei dieser Spannung $83\cdot4\ cm^3$ N_2O absorbieren könnte, somit $\frac{0\cdot0834}{0\cdot405 \times 0\cdot0975} = 2\cdot08\ l$. Dieses Volumen hat während 0·162 Minuten durch die Lungen passiert und pro Minute findet man also einen Blutstrom von $\frac{2\cdot10}{0\cdot162} = 13\cdot0\ l$.

Diese Zahl muß aber korrigiert werden, weil sowohl das Luftvolumen in den Lungen auf 0° und 760 *mm*, wie auch der H_2O-Druck auf Prozent von 760 *mm* reduziert werden sollten. Die beiden Korrektionen heben aber beinahe einander gegenseitig auf (wie oben S. 546 näher erörtert wurde), und es bleibt nur eine winzige Korrektion, die folgenderweise von der Temperatur abhängt:

bei 14°	1·00
„ 16°	0·99
„ 18°	0·98
„ 20°	0·97

Das Minutenvolumen wird somit im gegebenen Beispiel $M = 13\cdot0 \,.\, 0\cdot977 = 12\cdot7\ l$ gefunden.

Die ganze Berechnung wird folgendermaßen aufgestellt:

$$M = \frac{4\cdot12 \times 0\cdot0202 \times 0\cdot977}{0\cdot405 \times 0\cdot0975 \times 0\cdot162} = 12\cdot7\ l$$

und mittelst Rechenstabs erledigt.

Die aufgenommene Sauerstoffmenge wird auf ähnliche Weise pro Minute berechnet und auf 0° und 760 *mm* nach der Tabelle S. 534 reduziert

$$S = \frac{4\cdot12 \times 0\cdot0272 \times 0\cdot899}{0\cdot162} = 0\cdot625\ l.$$

Aus dem Sauerstoffverbrauch pro Minute während des Versuches und dem Minutenvolumen des Blutes berechnet man die Ausnützung des Sauerstoffes, das heißt das Volumen O_2, welches pro Liter Blut aufgenommen wird, oder was dasselbe ist, die Menge O_2, welche pro Liter Blut an den Geweben abgegeben worden ist. Die absolute Ausnützung ist somit im vorliegenden Beispiel

$$A = \frac{0{\cdot}625}{12{\cdot}7} = 0{\cdot}0501\ l.$$

Um die prozentische Ausnützung zu berechnen, muß man noch die Sauerstoffkapazität des Blutes der Versuchsperson kennen. Diese wird am einfachsten mittelst eines auf Sauerstoff geaichten Hämoglobinometers bestimmt. Ist die Sauerstoffkapazität im gegebenen Beispiel 18·6 cm^3 O_2 pro 100 cm^3 Blut, hat man den Ausnützungskoeffizient

$$K = \frac{0{\cdot}0501}{0{\cdot}186} = 0{\cdot}269 \text{ oder } 26{\cdot}9\%.$$

Der Ausnützungskoeffizient für normale ruhende Menschen schwankt um 0·3 und variiert gewöhnlich sehr wenig.

Die Sauerstoffaufnahme während des Versuches ist beinahe immer der Norm gegenüber gesteigert. Indem man davon ausgeht, daß diese Steigerung einer entsprechenden Steigerung des Kreislaufes proportional ist, welche von den Versuchsbedingungen herbeigeführt wird, reduziert man das direkt gefundene Minutenvolumen auf das normale Minutenvolumen durch Division mit der gefundenen Sauerstoffaufnahme und Multiplikation mit der normalen Sauerstoffaufnahme, die man in einem Respirationsversuche bestimmt hat.

Im gegebenen Beispiel war die normale Sauerstoffaufnahme nur 0·330 l, und das Minutenvolumen wird also auf $12{\cdot}7 \frac{330}{625} = 6{\cdot}7\ l$ reduziert.

Fehlerquellen und Genauigkeit.

1. Die Analysen von Gasmischungen mit Stickoxydul sind gewöhnlich bis auf 0·05% genau. Die Analysenfehler bedingen Fehler, die maximal 5% auf dem Blutstrom ausmachen können.

2. Der Absorptionskoeffizient des Blutes für N_2O kann jetzt als bis auf 1% richtig angesehen werden. Die älteren Versuche, die mit dem Absorptionskoeffizient 0·43 ausgerechnet sind, bedürfen einer entsprechenden Korrektur.

3. Die durchschnittliche N_2O-Spannung während des Versuches wird einfach als das Mittel zwischen Anfangs- und Endspannung berechnet. Dies ist nicht streng richtig, da die Spannung nicht geradlinig, sondern nach einer logarithmischen Kurve absinkt. Spezielle Berechnungen haben aber gezeigt, daß der dadurch begangene Fehler nur 1% erreichen kann. Die benutzte Rechenmethode ist einfacher als die logarithmische, welche infolge der Kontraktion des Gasvolumens sehr schwer durchführbar ist.

4. Die Bestimmung des Gasvolumens in den Lungen ist gewöhnlich bis auf 100 cm^3 (ca. 3%) genau. In Versuchen mit ungeübten Versuchspersonen können die Fehler jedoch größer sein und wahrscheinlich 200 cm^3 erreichen.

5. Die Zeitbestimmung ist beinahe immer bis auf 1% richtig.

6. Auf der berechneten Kontraktion des Gasvolumens während des Versuches können nur sehr kleine Fehler, welche von Ausscheidung von ein wenig Stickstoff und von Fehlern der Gasanalyse herrühren, vorhanden sein.

Die unter 4.—6. erwähnten Fehler machen sich in gleicher Weise auf dem Minutenvolumen und auf der Sauerstoffaufnahme geltend. Bei der Reduktion werden sie daher praktisch vollständig eliminiert *(Lindhard)*, aber es fragt sich, ob die Reduktion selbst berechtigt ist oder ob man eventuell dabei neue Fehler einführt.

7. Die Reduktion des Kreislaufes auf Normalstoffwechsel. Die Steigerung der Sauerstoffaufnahme während des Versuches kann von zwei verschiedenen Ursachen herrühren, die gleichzeitig oder jede für sich wirksam sein können. Erstens kann der Blutstrom während des Versuches einfach beschleunigt sein. Dies bedingt natürlich eine Vermehrung der Sauerstoffaufnahme, und wenn wir es mit einer einfachen Vermehrung der venösen Blutzufuhr ohne Änderung des venösen Sauerstoffprozentes zu tun haben, ist die Steigerung des Blutstroms der Steigerung der Sauerstoffaufnahme proportional und die oben beschriebene Reduktion ist berechtigt.

Zweitens ist es aber auch möglich, daß sich die Zusammensetzung des venösen Blutes bei der Steigerung des Blutstroms ändert, daß z. B. bei einer tiefen diaphragmatischen Einatmung verhältnismäßig mehr Abdominalblut den Lungen zugeführt wird, und daß dieses Blut sehr arm an Sauerstoff ist. In diesem Falle kann keine Proportionalität zwischen Sauerstoffaufnahme während des Versuches und Blutstrom bestehen.

Lindhard hat diese sehr wichtigen Verhältnisse einer näheren Untersuchung unterworfen und wird seine Resultate sehr bald veröffentlichen. Die folgenden methodisch wichtigen Angaben und Beispiele hat er mir zur Verfügung gestellt.

Die Steigerung des Gaswechsels und Blutstroms während des Versuches ist im wesentlichen von der Respiration während der Vorperiode bedingt.[1] Sind Atemzüge von 2 *l* ohne Anstrengung zu machen, kann die Steigerung sehr klein sein, sind sie aber anstrengend, wird die Steigerung immer groß.

Bei verschieden großen Respirationen von natürlichem Typus wird die Ausnützung kaum beeinflußt, das heißt, die Zusammensetzung des Venenblutes hat sich trotz der Steigerung nicht verändert. Verändert man

[1] Die Kreislaufsänderungen während des Versuches rühren in der Hauptsache von den respiratorisch bedingten Druckänderungen in dem venösen Reservoir her [siehe *Krogh* und *Lindhard*, Bioch. Zeitschr. Bd. **59**, S. 260—280 (1914)], können aber auch zum Teil psychisch bedingt sein. Sie sind im ersten Versuche mit einer Person gewöhnlich sehr groß und werden dann allmählich kleiner. An geschulten Versuchspersonen mit genügend großer Vitalkapazität, um von den Respirationen der Vorperiode nicht angestrengt zu werden, beobachtet man in der Regel nur ganz kleine Steigerungen.

aber willkürlich den Respirationstypus, findet man, daß eine rein thorakale Respiration eine abnorm kleine, eine rein abdominale dagegen eine abnorm hohe Ausnützung während des Kreislaufsversuches bedingt, wie z. B.

	Minutenvolumen l	Sauerstoffaufnahme cm^3	Ausnützung cm^3
Thorakale Respiration	6·9	272	39·5
Abdominale Respiration . . .	4·65	271	58·5

Wenn man während der Versuchsperiode nicht die Respirationsmuskeln erschlafft, sondern entweder eine Saugung oder aber einen Druck in den Lungen herrschen läßt, können auch dadurch Schwankungen in der Zusammensetzung des zuströmenden Venenblutes hervorgebracht werden, wie z. B.

	M l	S cm^3	A cm^3	M reduziert
Saugung	6·8	300	43	5·5
Druck	5·6	218	39	6·2
Saugung	7·9	367	46·5	5·2
Druck	6·05	215	35·5	6·8

Wenn man aber die oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln beachtet, hat es sich herausgestellt, daß Reihen von Bestimmungen an derselben Versuchsperson, in welchen die direkt gefundenen Zahlen für den Blutstrom sehr stark voneinander abweichen, nach der Reduktion gut übereinstimmende Werte liefern, wie z. B. die folgenden Versuche an Frau M.

Datum	M l	S cm^3	A	O_2 pro Min Resp.-Versuch	M reduziert
3./X. . . .	8·35	324	39	184	4·4
10./X. . . .	7·25	279	38·5	184	4·4
19./X. . . .	6·7	269	40	199	4·2
21./X. . . .	6·2	232	37·5	187	4·55
27./XI. . . .	6·9	262	38	172	4·5
				Mittel . .	4·4 ± 0·06

$\mu = 0·135\ l = 3\%$.

8. Endlich ist noch ein Fehler zu erwähnen, der sehr schwer zu schätzen ist, nämlich der mögliche Verlust an Stickoxydul zu anderen Geweben und speziell zu dem Lungengewebe selbst. Man kann nicht daran zweifeln, daß das Lungengewebe etwas Stickoxydul aufnehmen muß, und man kann nicht wissen, inwieweit es sich mit dem Gase sättigt, und ob es vielleicht noch das Gas weiter nach anderen Geweben abgibt. Wir nehmen an, daß sich das Lungengewebe während der Vorperiode ungefähr mit N_2O sättigt, und daß es dann während der Versuchsperiode nichts absorbiert und auch nichts abgibt. Da die N_2O-Spannung in den Alveolen während des Versuches sinkt, wäre es theoretisch wohl möglich, daß das

Lungengewebe zuerst N_2O absorbierte und dann zum Schluß etwas davon wieder zurückdiffundieren ließe. Unsere Kontrollversuche haben gezeigt, daß Variationen in der Länge der Vorperiode zwischen 5 und 20 Sekunden keinen meßbaren Einfluß auf die Blutstrommessungen ausüben, was entschieden dafür spricht, daß sich das Gewebe sehr schnell praktisch vollständig sättigt. Andrerseits haben Versuche an toten Hunden gezeigt, daß während 15—20 Sekunden eine Zurückdiffusion von N_2O in die Alveolen nicht stattfindet, wenn man die Lungen bei einer Spannung von etwa 15 % sättigt und dann die Alveolenluft bis auf 13 % verdünnt. Wir glauben daher, daß der Fehler, welcher von Absorption oder Abgabe von N_2O seitens des Lungengewebes herrührt, jedenfalls klein sein muß.

6. Die Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlensäurespannungen des nach den Lungen kommenden venösen Blutes.

Wenn man Luft in den Lungen behält, wird die Sauerstoffmenge abnehmen und die Kohlensäuremenge zunehmen, und wenn man lange genug fortsetzen könnte, wird schließlich ein ungefähres Gleichgewicht mit dem venösen Blute eintreten. Eine solche Ausgleichung läßt sich, wie *Fridericia* gefunden hat, mit Bezug auf die Kohlensäure ziemlich leicht und schnell erreichen. Mit dem Sauerstoff geht es aber nicht, weil die Ausgleichung nur langsam vor sich geht, und *Fridericia* hat dann mit Benutzung der hier gebräuchlichen Apparatur eine Methode für die Bestimmung der Spannung beider Gase im Venenblute ausgearbeitet.[1] Die folgende Darstellung stützt sich auf seine Versuche, die übrigens noch nicht ganz zum Abschluß gebracht worden sind.

Die Aufstellung ist genau die gleiche, wie sie für Diffusions- und Kreislaufsversuche benutzt wird (Fig. 246). Man füllt das große Spirometer und die Leitung mit Stickstoff aus einer Bombe[2]), fügt dazu unter Durchmischen etwa 6—7 % CO_2 und unter Umständen auch noch ein wenig atmosphärischer Luft. Die Versuchsperson atmet zur Residualluft aus und dann aus dem Spirometer so tief wie möglich ein. Danach wird am besten bis zur gewöhnlichen Exspirationsstellung ausgeatmet und eine Probe der Alveolarluft auf gewöhnlicher Weise aus der Leitung genommen. Nach einer Versuchsperiode, die man nicht länger macht, als es die Versuchsperson bequem aushalten kann, wird dann wieder ausgeatmet und die zweite Probe genommen. Die Versuchskurve und die Zeit wird wie gewöhnlich registriert (Fig. 256).

Man findet z. B.

[1]) Eine im Prinzip ähnliche, aber technisch sehr unvollkommene Methode für die Bestimmung der Venenblutspannung ist von *Plesch* angegeben worden. Hämodynamische Studien. Berlin 1909.

[2]) Es ist für diese Versuche notwendig, daß der Bombenstickstoff wenigstens bis auf 99 % rein ist.

Barometerstand 775 *mm*. Versuchsdauer 0·15 *m*. Volumen der eingeschlossenen Luftmenge 3·2 *l*.

Probe I	7·02% CO_2	5·44% O_2
„ II	6·71% CO_2	5·83% O_2
Differenz		0·39% O_2
Durchschnitt		5·64% O_2

Während des Versuches hat das Blut 3200 . 0·0039 = 12·5 *cm*³ O_2 an die Luft abgegeben.

Aus der O_2-Dissoziationskurve des Blutes und dem Minutenvolumen, welches in solchen Versuchen zu ca. 7 *l* gesetzt werden darf, läßt sich berechnen, daß das Blut bei einer O_2-Spannung von ungefähr 6% (40 bis 45 *mm*) pro Minute und 1% (7·6 *mm*) Spannungsdifferenz ungefähr 180 *cm*³ O_2 abgeben oder absorbieren wird.[1] Die 12·5 *cm*³ O_2, welche in 0·15 Minuten abgegeben sind, erfordern daher eine mittlere Spannungsdifferenz von

$$x = \frac{12·5}{180 \times 0·15} = 0·45\%.$$

Die Spannung des Venenblutes muß somit 5·64 + 0·45 = 6·1% sein, und eine vollkommene Ausgleichung hat nicht während des Versuches erfolgen können. Die Grundlagen dieser Berechnung sind nicht sehr genau und die Berechnungsweise selbst nicht streng richtig. Die möglichen Fehler auf der Spannungsbestimmung können doch 0·1% kaum übersteigen. Die Spannung wird auf Millimeter umgerechnet durch Multiplikation mit (755 — 47). Man hat 0·061 . 708 = 43 *mm*.

Wenn das Sauerstoffprozent während des Versuches sich nicht über 0·7% pro Minute geändert hat, kann man, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, damit rechnen, daß die zweite Probe die O_2-Spannung des venösen Blutes richtig wiedergibt.

Für die Kohlensäure ist es zurzeit unmöglich, eine Berechnung anzustellen, wenn eine so große Änderung eingetreten ist, daß man nicht annehmen darf, daß die zweite Probe die Spannung richtig wiedergibt. Es ist daher für beide Gase von Wichtigkeit, daß man von vornherein ungefähr auf die richtige Spannung einstellt, und es ist ferner vorteilhaft, den Versuch möglichst lange auszudehnen. In der folgenden Reihe von Bestimmungen sind die Gasmischungen für diesen Zweck besonders glücklich gewählt und die Resultate zeigen daher die reellen Schwankungen in den Gasspannungen des Venenblutes während der drei Stunden an.

---

[1]) Den Diffusionsuntersuchungen zufolge kann diese Menge auch durch Diffusion unter den gegebenen Bedingungen die Alveolarwand passieren. Pro Millimeter Druckdifferenz findet man, daß 23 *cm*³ O_2 passieren müssen, während der mittlere Diffusionskonstant für Sauerstoff 35 beträgt.

Zeit	Ver-[illegible]dauer [illegible]	[illegible] Luft [illegible]	CO_2 % I	II	O_2 [illegible] I	II	O_2 aufg. während des Versuches [illegible]	Mittlere O_2-Spannungsdifferenz [illegible]	Gasspannungen des venösen Blutes CO_2 [illegible]	O_2 [illegible]	CO_2 [illegible]	O_2 mm
2^{20}	0·197	3·0	6·76	6·55	5·70	5·83	— 3·9	0·11	6·55	5·87	46·5	42
2 [illegible]	0·184	3·45	6·53	6·40	5·78	5·65	+ 4·1	0·12	6·4	5·60	45·5	40
3 [illegible]	0·184	2·9	6·60	6·49	5·48	5·47	0	0	6·5	5·47	46	39
4 [illegible]	0·214	2·7	6·41	6·40	5·61	5·52	+ 2·7	0·07	6·4	5·50	45·5	39
4 [illegible]	0·267	3·0	6·15	6·29	5·72	5·56	+ 5	0·10	6·3	5·54	45	39·5
5 [illegible]	0·265	3·0	6·33	6·17	5·91	5·99	— 2·4	0·05	6·15	6·00	44	42·5

Bedeutung der Kreislaufszeit für die Bestimmungen 4, 5 und 6.

In den Bestimmungen des Diffusionskonstantes, des Minutenvolumens und der Gasspannungen des Venenblutes ist es eine notwendige Bedingung, daß der Versuch (inklusive Vorperiode) innerhalb eines Kreislaufs durchgeführt wird. Die normale Kreislaufsdauer während der Ruhe kann nach den Bestimmungen auf ca. 1 Minute veranschlagt werden, man muß aber damit rechnen, daß, wie gezeigt, die Versuchsbedingungen den Kreislauf etwas beschleunigen, und ferner, daß ein Teil des Blutes sicher schneller nach den Lungen zurückkehrt. Man kann die maximale Beschleunigung auf 100% veranschlagen (Kreislaufszeit 0·5 Minuten) und die Bestimmungen dürfen daher nicht über 0·3 bis höchstens 0·4 Minuten dauern.

Während Muskelarbeit ist es immer, und zwar besonders mit Rücksicht auf die enorme Steigerung der Blutstromgeschwindigkeit angezeigt, die Versuche in kürzester Zeit durchzuführen. Die Kreislaufszeit kann bis auf 0·2 Minuten herabgehen und eine Bestimmung darf dann im ganzen höchstens 0·15 Minuten in Anspruch nehmen.

Die „interferometrische Methode“ zum Studium der Abwehrfermente.

Von **Paul Hirsch**, Jena.

Zum Nachweis der Abwehrfermente standen bisher in der Hauptsache zwei Methoden zur Verfügung, das von *Abderhalden* angegebene Dialysierverfahren und die von dem gleichen Autor eingeführte „optische Methode“. Vor kurzem beschrieb *P. Hirsch*[1]) eine genaue quantitative Methode zur Verfolgung der Abwehrfermente beziehungsweise der Intensität ihrer Wirkung. Diese Methode gründet sich auf folgende Überlegung. Läßt man z. B. das Serum einer Schwangeren auf Plazentagewebe einwirken, so wird letzteres zu Peptonen abgebaut, die sich, da Peptone lösliche Körper sind, in dem Serum lösen. Nimmt man einmal Serum allein, zum anderen Serum, das längere Zeit auf Plazentagewebe eingewirkt hat, so sind zwischen beiden Unterschiede in der Konzentration vorhanden, die man mit Hilfe des Interferometers quantitativ bestimmen kann.

Nach den Gesetzen der Fermentwirkung bestehen Beziehungen zwischen Menge des Fermentes, Menge des Substrates, Dauer der Einwirkung und Fermentwirkung. Auf die Quantität des Fermentes kann bei gleicher Einwirkungsdauer, gleichbleibender Menge des Substrates und gleicher Konzentration des Systems aus der Fermentwirkung, in unserem speziellen Falle aus der Menge der gebildeten Peptone, geschlossen werden. Die Einhaltung der gleichen Einwirkungsdauer und der gleichbleibenden Konzentration bietet keine Schwierigkeiten, es wird einfach immer die gleiche Menge Serum benutzt und die Einwirkungsdauer stets auf genau 24 Stunden bemessen. Größere technische Schwierigkeiten verursachte schon die Anwendung der gleichen Menge des Substrates, vor allen Dingen in gleichbleibender und gleichmäßiger Form. Es mußten haltbare, pulverförmige Organtrockenpräparate dargestellt werden.

---

[1]) *P. Hirsch*, Fermentstudien: I. Bestimmung von Fermentwirkungen mit Hilfe des Interferometers. I. Mitteilung. Die Anwendung der „interferometrischen Methode“ zum Studium der Abwehrfermente. Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 91, S. 440—[illegible] (1914). — Derselbe, Eine neue Methode zum Nachweis der Abwehrfermente. Zugleich zweite Mitteilung zur Frage ihrer Spezifität. Deutsche med. Wochenschr. 1914, Nr. 31.

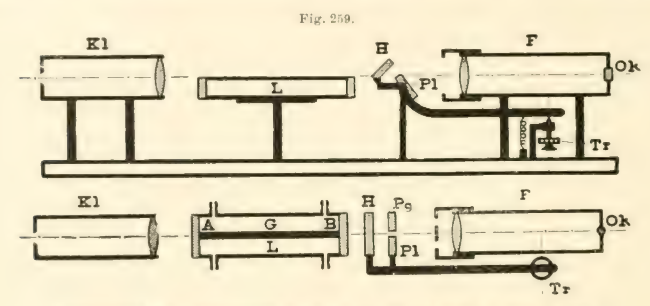
Ehe auf die eigentliche Methode eingegangen sei, soll erst das Prinzip und die Einrichtung des Interferometers beschrieben werden.

Einrichtung des Interferometers.

Die Einrichtung des Interferometers (des sogenannten Flüssigkeitsinterferometers) wird am leichtesten verständlich sein, wenn man sich zunächst mit dem Prinzip des *Rayleigh*schen Interferometers[1]) (dem sogenannten langen Interferometer) vertraut macht[2]) (Fig. 259).

Ein aus einem Kollimator austretendes Lichtbüschel geht durch zwei parallele Spaltblenden hindurch in ein Fernrohr und erzeugt eine *Fraunhofer*sche Beugungserscheinung: dieselbe besteht aus einem weißen Bilde des Kollimatorspaltes, in dem das sogenannte Maximum nullter Ordnung und symmetrisch dazu angeordnete Beugungserscheinungen, Beugungsspektren,

Fig. 259.



Laboratoriums-Gas-Interferometer im Auf- und Grundriß (etwa 1/30 natürl. Größe).
Das aus dem Kollimator *Kl* ausgetretene parallelstrahlige Büschel geht zum Teil durch die Kammern *L*, *G* und die Kompensatorplatten *Pl*, *Pq*, zum Teil über den Kammern hin durch die Hilfsplatte *H* in das Fernrohr *F*, das mit einem Zylinderokular *Ok* ausgerüstet ist. *Tr* ist die 100teilige Trommel der Mikrometerschraube des Kompensators. *G* bezeichnet die Gaskammer, die mit der Luftkammer *L* zusammengelötet ist. *Pq* ist die feste Platte des Kompensators. Die Doppelblende ist auf das Objektivende des Fernrohres aufgeschoben. Die Zylinderachse steht parallel der Längsrichtung des Spaltes und der Doppelblende.

auftreten, die durch sehr schmale Minimastreifen getrennt sind. Setzt man zwischen Kollimator und Fernrohr eine Doppelkammer, so verändert sich die Erscheinung nicht, wenn beide Kammern mit gleicher Substanz gefüllt sind. Sind die Substanzen verschieden, d. h. hat die eine Substanz eine andere Lichtbrechung als die zweite, so ist die optische Weglänge in beiden Kammern verschieden. Die Interferenzerscheinung ist gegen ihre bisherige Lage verschoben. Die Hauptsache an diesem Interferometer ist eine Einrichtung, durch die es gelingt, eine Interferenzerscheinung, und zwar eine unveränderliche, Normalinterferenzerscheinung, unabhängig von

[1]) *F. Haber* und *F. Löwe*, Ein Interferometer für Chemiker nach *Rayleig*schem Prinzip. Zeitschr. f. angew. Chemie. Bd. 23. S. 1393—1398 (1910).

[2]) Die Bildstöcke wurden in dankenswerter Weise von der Firma *C. Zeiss*, Jena, zur Verfügung gestellt, zum Teil besonders angefertigt.

der durch verschiedene Lichtbrechungen erzeugten verschobenen Interferenzerscheinung sichtbar zu machen, also ein unveränderliches Vergleichsspektrum. Es stellt hierdurch das unveränderliche System eine ideale Nullmarke dar. Durch Drehen der Schraube eines Kompensators kann man leicht die zwei oben erwähnten schwarzen Streifen, die das Maximum nullter Ordnung (das Weiße) begrenzen, in dem oberen und unteren Bilde genau auf Koinzidenz einstellen. Durch Ablesen der hierzu notwendig gewesenen Trommelumdrehung kann man die Unterschiede in dem Lichtbrechungsvermögen der beiden verglichenen Substanzen feststellen.

Das eben beschriebene Interferometer ist speziell für Gasuntersuchungen gebaut. Aus ihm entstand durch Anwendung des Prinzips der Autokollimation das tragbare Gasinterferometer.[1]) Abgesehen davon, daß die Gaskammer desselben im Gegensatz zu der 1 *m* langen Kammer des „langen Interferometers" in der Regel nur 10 *cm* lang ist, weicht es von diesem insofern ab, als Kollimator und Fernrohr zu einem einzigen Teile vereinigt sind, dessen Objektiv die Strahlen auf dem Hinwege zum Spiegel parallel und auf dem Rückwege wieder konvergent macht. In der Brennebene des Objektivs sind nebeneinander der sehr fein verstellbare Spalt und das Zylinderokular angeordnet. Durch das Zylinderokular, sämtliche Interferometertypen sind mit einem solchen versehen, wird der durch hohe Vergrößerung verursachte Übelstand der geringen Helligkeit des Bildes in eleganter Weise überwunden. Ein Zylinderokular vergrößert nur in der Richtung senkrecht zu seiner Achse, wirkt aber in Ebenen, die durch die Achse gehen, wie ein Fenster. Vermöge dieser Trennung durch diese letztere Eigenschaft werden die beiden Streifensysteme auf das vorteilhafteste getrennt. Die Gaskammern, ebenso die Kompensatorplatten werden zweimal von den Lichtstrahlen durchsetzt. Die beugende Doppelblende ist in oder dicht an die Spiegelebene gelegt.

In direkter Anlehnung an dieses tragbare Gasinterferometer wurde nun von *Löwe*[2]) das Flüssigkeitsinterferometer[3]) konstruiert (Fig. 260, 261, 262). Zur Aufnahme der beiden zu untersuchenden respektive zu vergleichenden Flüssigkeiten dienen Kammern, welche zwecks Temperaturausgleichs in einem Temperierbade angeordnet sind.[4]) Die zu beobachtenden Erscheinungen

[1]) *F. Löwe*, Ein tragbares Interferometer für Flüssigkeiten und Gase. Zeitschr. f. Instrumentenk. Bd. **30**. S. 321—329 (1910). — Derselbe, Ein neues Interferometer für Gase und Flüssigkeiten. Physik. Zeitschr. Bd. **11**. S. 1047—1051 (1910).

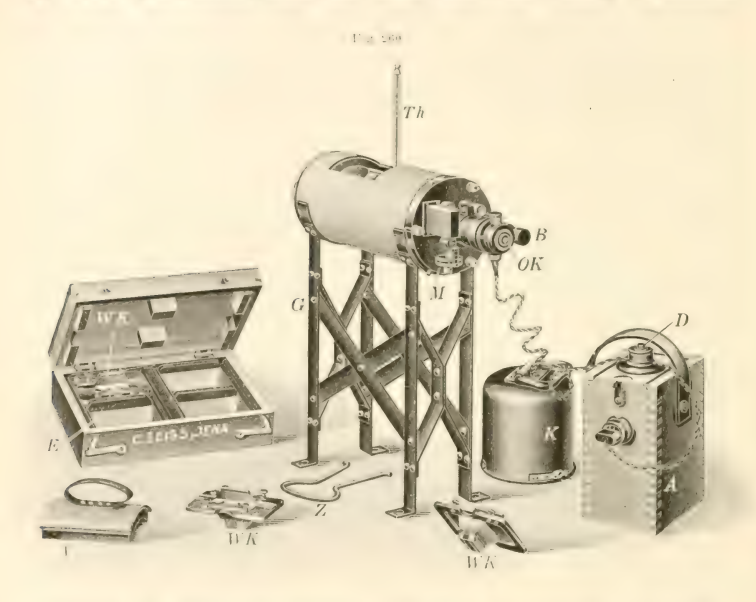
[2]) *F. Löwe*, l. c.

[3]) Die beschriebenen Interferometer werden von der Firma *C. Zeiss*-Jena hergestellt. Ein Wasserinterferometer mit einer auswechselbaren Wasserkammer kostet M. 625.—. Zur Ausrüstung gehören: 1 Akkumulator zu 4 Volt, in Holzbehälter, mit Kabel und Steckkontakt M. 35.—, ein Gestell M. 10.—, 6 Reserveosramlämpchen M. 10·50 sowie ein Thermometer 0—50° in $^1/_{10}$° geteilt M. 16.—. Die Gesamtkosten für die einfachste Ausrüstung belaufen sich also auf M. 696·50. Für jede weitere Kammer werden M. 75.— berechnet.

[4]) Das Wasserinterferometer kann auf Wunsch auch mit einer Gaskammer versehen werden, so daß es eine Kombination von Gas- und Flüssigkeitsinterferometer darstellt. Die Kosten einer Gaskammer einschließlich des Anpassens belaufen sich auf

sind die gleichen wie bei dem eingehender beschriebenen Interferometer von *Rayleigh.* Sind die beiden Hälften der Doppelkammer mit Flüssigkeiten gleicher Konzentration gefüllt, so zeigen beide Interferenzfiguren das gleiche Aussehen (Nullage), enthält jedoch die eine Kammer eine Flüssigkeit von größerer Konzentration, so wird hierdurch ein Unterschied in der sogenannten optischen Weglänge bedingt und demzufolge sind beide Interferenzbilder verschieden. Wenn man nun durch langsame Drehungen der einen Kompensatorplatte mit Hilfe einer mit Teilung versehenen

Fig. 260.



Gesamtansicht des Flüssigkeits-Interferometers in Gebrauchslage. *A* der Akkumulator. *K* Schutzkappe. *V* Verschlußdeckel. *WK* Wasser-(Flüssigkeits-)Kammer. *Z* Klammer zum Herausnehmen des Akkumulators aus dem Holzkasten.

Mikrometerschraube den Unterschied der optischen Weglänge wieder ausgleicht, so nehmen allmählich beide Interferenzbilder wieder gleiche Lage ein. Das Messen mit dem Kompensator stellt also eine Nullmethode dar, die erfahrungsgemäß bei den verschiedensten Beobachtern zu gleichmäßigen und genauen Resultaten führt, jeder subjektive Beobachtungsfehler aber ausgeschaltet wird.

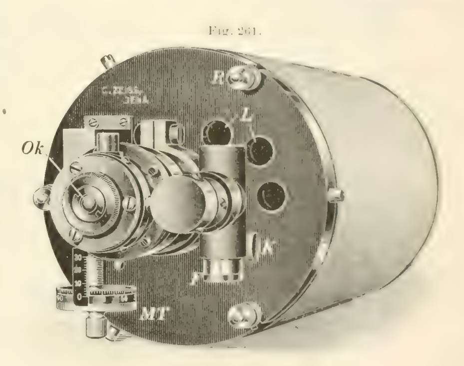
M. 160. — (Wegen Benutzung des Gasinterferometers zu medizinischen Fragestellungen vgl. *M. Haine* und *R. Heim*, Die Bestimmung der Kohlensäurespannung in der Alveolarluft mittelst des Interferometers. Berliner klin. Wochenschr. 1913. Nr. 5.)

Die Kammern sind so konstruiert, daß sie auf das bequemste gefüllt und vor allen Dingen gereinigt werden können (Fig. 263). Sie werden für gewöhnlich in Kammerlängen von 5, 10, 20, 40 und 50 *mm* geliefert.

Gebrauch des Interferometers.

Was die Untersuchung mit dem Interferometer im allgemeinen (auf die spezielle Untersuchungstechnik bei serologischen Arbeiten wird weiter unten eingegangen) anbetrifft, so wird nach Feststellung des Nullpunktes mit gleichartigen Flüssigkeiten, z. B. destilliertem Wasser, in beiden Hälften der Doppelkammer, die eine der beiden Kammerhälften ausgehebert und sorgfältig mit Filtrierpapier ausgetrocknet. Die letzten Spuren von Feuchtigkeit werden durch ein über ein Holzstäbchen gewickeltes Wattebauschchen entfernt. Durch nochmaliges Nachreiben mit einem frischen Wattebauschchen entfernt man etwaige Wattefäserchen, die an den Glasplatten der Kammer haften geblieben sein sollten. Es sei hier darauf hingewiesen, daß ein Befeuchten der Kammern mit Alkohol, Toluol oder ähnlichen harzlösenden Substanzen wegen des Kittes, mit dem die Glasfenster der Kammern befestigt sind, ängstlich vermieden werden muß. Nun wird die auf diese Weise gereinigte Kammerhälfte mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Es ist nun notwendig, mit der eigentlichen Messung, d. h. mit dem Einstellen der beiden Beugungserscheinungen auf Koinzidenz, so lange zu warten, bis die Temperatur zwischen den gefüllten Kammern und dem Temperierbad ausgeglichen ist. Dieser Vorgang dauert, wenn die Lösungen bereits einige Zeit in dem Beobachtungsraum aufbewahrt waren, nur wenige Minuten, da der Temperaturausgleich durch die vergoldeten Kammern sehr rasch vor sich geht. Man kann den Temperaturausgleich sehr leicht verfolgen. Ist er noch nicht beendet, so sind die Streifen des veränderlichen Systems entweder krumm (Fig. 264), oder sie verlaufen schräg zu denen des unveränderten Interferenzbildes. Es darf also mit der Messung erst dann begonnen werden, wenn das Interferenzbild sein normales Aussehen wieder angenommen hat, was im allgemeinen in 2 bis 3 Minuten eingetreten sein dürfte.

Fig. 264.

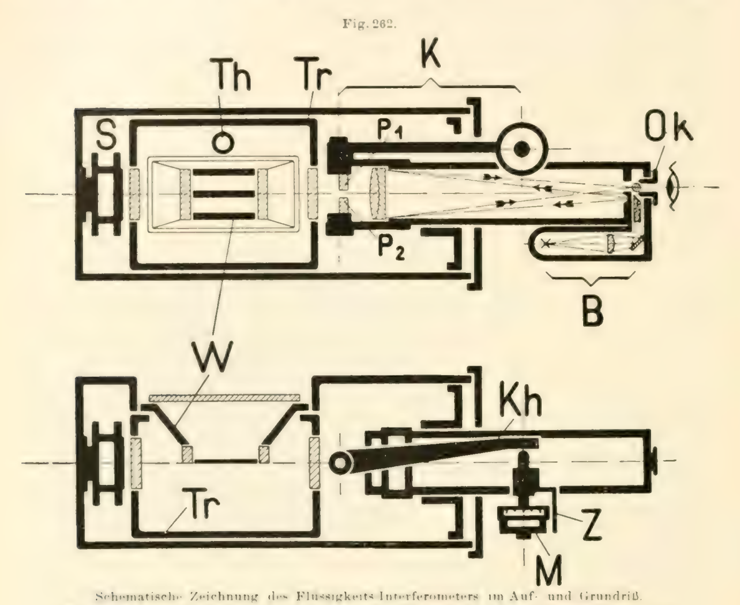


Der „Kopf" des Flüssigkeitsinterferometers. *BF* die Beleuchtungseinrichtung. *Ok* das Okkular. *MT* die Meßtrommel.

Es empfiehlt sich, die Temperatur des Temperierwassers unter derjenigen des Beobachtungsraumes zu halten, damit nicht durch Kondensation von Wassertröpfchen an den Glasdeckeln der Kammern Meßfehler entstehen.

Die einzige Schwierigkeit, mit der vor allem der ungeübte Beobachter zu kämpfen hat, liegt darin, daß es hauptsächlich bei Messungen

Fig. 262.



Schematische Zeichnung des Flüssigkeits-Interferometers im Auf- und Grundriß.

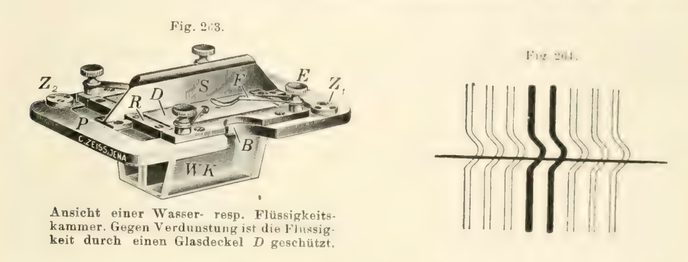
B Beleuchtungsapparat, enthaltend ein Osramlämpchen und ein Linsensystem. Das auf den Spiegel *S* nahezu senkrecht auffallende Licht wird zurückgeworfen und durch das Objektiv des Fernrohres zu einem Interferenzbild vereinigt. Das Bild liegt dicht neben dem sehr fein einstellbaren Spalt am Okular *Ok* und wird durch die Zylinderlinse desselben betrachtet. Die Lichtstrahlen der parallelen Strahlenbüschel müssen auf ihrem Wege von und zu dem Spiegel *S* durch die Platten P_1 und P_2 des Kompensators *K* ferner durch die planparallelen Platten des Temperierbades *Tr*, die Temperierflüssigkeit und durch die planparallelen Glasplatten der auswechselbaren Flüssigkeitskammer *W* und durch die darin enthaltenen Flüssigkeiten. Die untere Hälfte des Strahlenbüschels erzeugt das Vergleichsinterferenzfigurensystem. In der Nullage der Streifensysteme nimmt die Trommel *M* des Kompensators mit dem Umdrehungszähler *Z* ebenfalls die Nullage ein. *Th* Tubus für ein Thermometer.

von sehr verschieden konzentrierten Flüssigkeiten, besonders bei kolloidalen Lösungen, sehr schwer ist, auf das richtige Streifensystem einzustellen. Bei reinem Wasser oder niedrigen Konzentrationen ist das übereinander gehörende Streifenpaar vollständig identisch. Die Streifen sind vollständig schwarz und höchstens an den beiden Außenseiten von leichten blauen Säumen begrenzt. Die benachbarten Streifensysteme, der Abstand eines Streifensystems beträgt etwa 20 Trommelteile, sind, wenn sie mit der

Nullage in Koinzidenz gebracht werden, anders gesäumt, der blaue Außensaum ist verschwunden; an seine Stelle ist ein roter Innensaum getreten. In dem schweren Erkennen der zugehörigen Streifenpaare liegt, allerdings fast nur bei Messungen über ein größeres Intervall, für den Ungeübten die Möglichkeit eines Meßfehlers, dessen Größe allerdings eine sehr beschränkte ist. Es gibt jedoch ein recht einfaches Mittel, um sich zu überzeugen, ob das richtige Streifensystem eingestellt ist. Wenn man das Auge vor dem Okular hin und her bewegt, so bleibt das richtige Streifenpaar unverändert, während sich bei einem falschen die bunten Streifenränder auseinanderziehen und dadurch der Unterschied gegen das untere,

Fig. 263.

Fig. 264.



Ansicht einer Wasser- resp. Flüssigkeitskammer. Gegen Verdunstung ist die Flüssigkeit durch einen Glasdeckel D geschützt.

feststehende System noch auffälliger wird. Bei etwas Übung hat jedoch der Untersucher mit diesen Schwierigkeiten nicht mehr zu rechnen.

Die „interferometrische Methode“ zum Studium der Abwehrfermente.

Anforderungen an die Organe.

Wie bereits eingangs erwähnt, benötigt man zur quantitativen Verfolgung der Wirkung der Abwehrfermente stets gleiche Mengen des Substrates. An die Substrate müssen sehr große Anforderungen gestellt werden. Man muß von einem brauchbaren Organpräparat verlangen, daß es erstens trocken, zweitens vollständig frei von löslichen Bestandteilen und vor allen Dingen haltbar ist.

Die erste Bedingung, daß die Präparate trocken sein müssen, ist deshalb notwendig, da die geringste Feuchtigkeit eine Verdünnung des Serums verursacht, die im Interferometer nachweisbar ist und dadurch zu entgegengesetzten Ausschlägen führt.

Als Kriterium zur zweiten Anforderung wird die Ninhydrinprobe benutzt. Es muß von einem Präparat verlangt werden, daß 5 cm^3 Kochwasser mit 2 cm^3 einer 1%igen Ninhydrinlösung keine Farbreaktion mehr geben, daß das Kochwasser bei der Untersuchung im Interferometer gegen destilliertes Wasser als Vergleichsflüssigkeit **keine** Verschiebung der Interferenzfiguren zeigt, und schließlich daß 0·5 *g* an 5 cm^3 physiologischer

Kochsalzlösung bei 24stündigem Aufenthalt im Brutschrank **keine** interferometrisch nachweisbaren Produkte abgeben.

Die Organpulver, welche diesen Anforderungen entsprechen, werden in Mengen, die zu je einem Versuche benutzt werden sollen, auf der analytischen Wage abgewogen und in Glasröhrchen aus alkalifreiem Jenaer Glas steril aufbewahrt.

Darstellung der Organe. Bereitung eines Plazentapräparates.[1]

Schon gleich nach Bekanntwerden der *Abderhalden*-Reaktion versuchten verschiedene Autoren Trockenpräparate einzuführen. Der erste, der mit Trockenorganen arbeitete, war *Lindig*[2], der nach den noch nicht verschärften Bedingungen ausgekochte große Plazentastückchen im Trockenschrank trocknete und dann im Mörser pulverisierte. In ähnlicher Weise, nur aseptischer, verfuhr *King*.[3]) Diese Versuche kranken einmal an der Tatsache, daß ihnen die nicht verschärften Prüfungsbedingungen auf Abwesenheit von löslichen, die Ninhydrinreaktion gebenden Produkte zugrunde liegen, vor allen Dingen jedoch daran, daß die ausgekochten Plazentastückchen nachträglich zerkleinert und dann nicht mehr ausgekocht wurden.

Zur Darstellung eines brauchbaren und haltbaren Organpräparates, z. B. eines Plazentapräparates, verfährt man wie folgt. Die Plazenta wird auf das sorgfältigste entblutet. Man zerkleinert dieselbe dann mittelst einer Fleischhackmaschine und entfettet die nochmals gut ausgewaschene Plazenta im Extraktionsapparat durch Tetrachlorkohlenstoff und Azeton. Hierauf wird der Plazentabrei mit Wasser gekocht. Es empfiehlt sich, diesen Prozeß etwa 5mal zu wiederholen. Nun muß die Plazenta fein zermahlen werden. Wir bedienen uns dazu einer Porzellanmühle mit Motorbetrieb, die ein Naßmahlen gestattet. Um ein Faulen des Organes beim Mahlen zu vermeiden, mahlt man unter fortgesetzter Zufuhr von Toluolwasser. Der äußerst feine Plazentabrei wird unter Toluol aufgefangen. Ist der Mahlprozeß beendet, so wird der Plazentabrei scharf abzentrifugiert. Diese so erhaltene, äußerst fein verteilte Plazenta wird dann weiter ausgekocht.

Das Auskochen einer so fein verteilten Plazenta erfordert nun einige Kunstgriffe. Ein Auskochen in gewöhnlicher Weise ist wegen des starken Schäumens und des damit verbundenen Substanzverlustes sowie wegen des Festbrennens von Plazentateilchen an den Wandungen des Gefäßes

[1]) Die Darstellungsweise des Plazentatrockenpräparates läßt sich auf andere Organe nicht übertragen. Jedes Organ erfordert eine besondere Zubereitung. Es soll hier nur die Anwendung des Interferometers an einem Beispiel: Diagnose der Schwangerschaft, gezeigt werden. Wegen der Darstellung der sonstigen Organe verweise ich auf die in Vorbereitung befindlichen weiteren Mitteilungen.

[2]) *P. Lindig*, Über Serumfermentwirkungen bei Schwangeren und Tumorkranken. Münchener med. Wochenschr. 1913. Nr. 6.

[3]) *V. L. King*, Über trockenes Plazentapulver und seine Anwendung bei dem *Abderhalden*schen Dialysierverfahren bezüglich der Diagnose der Schwangerschaft. Münchener med. Wockenschr. 1913. Nr. 22.

unausführbar. Es gelingt das Auskochen jedoch sehr leicht, wenn man in die Aufschwemmung des Plazentabreies in möglichst wenig Wasser strömenden, eventuell sogar überhitzten Wasserdampf leitet. Als Dampfentwickler benutzen wir einen *Kulisch*schen Dampfentwickler, der das gleichzeitige Auskochen mehrerer Organproben gestattet. Das Auskochen wird so oft wiederholt, bis 5 *cm*³ Kochwasser mit 2 *cm*³ Ninhydrinlösung keine Farbreaktion mehr geben. Ebenso darf das Kochwasser bei Benutzung von destilliertem Wasser als Vergleichsflüssigkeit bei der Untersuchung im Interferometer keine Verschiebung der Interferenzfiguren zeigen. Die jeweilige Kochdauer soll 5 Minuten betragen. Ist das Plazentapulver genügend ausgekocht, so wird das Wasser entfernt und Azeton zur Entwässerung zugegeben. Die Entwässerung geht sehr rasch vor sich. Es wird nun auf einen gehärteten Filter rasch abgesaugt, das Plazentapulver einige Male mit Azeton nachgewaschen, lufttrocken gesaugt und dann sofort in größere Röhren aus alkalifreiem Jenaer Glas eingeschmolzen. Diese werden dann sofort in einem *Koch*schen Dampftopf sterilisiert.

Ehe das Organpulver nun in der zu jedem Versuche nötigen Menge abgewogen und in entsprechende Röhren eingeschmolzen wird, muß es nochmals, auch biologisch 'auf spezifischen Abbau geprüft werden.

Hat die definitive Prüfung die Brauchbarkeit des Präparates ergeben, so wird es in Mengen von 0·05—0·1 *g* auf der analytischen Wage abgewogen, in kleine Ampullen aus Jenaer Glas eingeschmolzen und an drei aufeinander folgenden Tagen je ½ Stunde im Dampftopf sterilisiert.

Standardisierung der Organpräparate.

Ist nun z. B. die Operationsnummer eines dargestellten Plazentapräparates verbraucht und muß man ein neues Plazentapräparat darstellen, so muß dieses auf das alte Plazentapräparat eingestellt werden, wenn man die mit dem neuen Präparat erhaltenen Werte mit denen des ersten Präparates vergleichen will. Man verfährt in einem derartigen Falle wie folgt: Man nimmt je eine gleiche Menge des ersten sowie des neuen Präparates und setzt Versuche mit dem gleichen Serum an. Angenommen, das erste Präparat zeitigte einen 1500 Trommelteilen entsprechenden Abbau. Das neue Präparat möge einen 1200 Trommelteilen entsprechenden Abbau zeigen. Man müßte nun entweder von dem neuen Präparat die 1·25fache Menge der bei dem Einstellungsversuch angewandten Menge nehmen, oder einfacher, man multipliziert die bei Anwendung des neuen Plazentapräparates erhaltene Trommelteiledifferenz mit 1·25, dem Wertigkeitsfaktor des neuen Plazentapräparates in bezug auf das erste, gewissermaßen als Standardpräparat dienende Plazentapulver.

Ausführung der Untersuchung.

Zur Ausführung einer Untersuchung auf Abwehrfermente nach der „interferometrischen Methode“ verfährt man folgendermaßen:

Von zwei sorgfältig mit Gummistopfen verschließbaren sterilen Zentrifugiergläschen[1]) wird das eine mit Serum, das andere mit Serum + einer abgewogenen Menge Substrat (man soll im allgemeinen etwa 0·05 bis 0·1 *g* anwenden) beschickt. (Ist die Abbaumöglickkeit von verschiedenen Organen zu prüfen, so müssen selbstverständlich entsprechend viele Zentrifugiergläschen genommen werden.) Beide Röhrchen werden genau 24 Stunden bei Brutschranktemperatur aufgehoben, nach Ablauf dieser Zeit zentrifugiert und dann die beiden klaren Sera interferometrisch untersucht. Zu diesem Zwecke wird die eine Kammerhälfte einer Doppelkammer (es empfiehlt sich die Benutzung der 5 *mm*-Kammer wegen des geringen Inhalts) mit dem Serum, das auf das Substrat eingewirkt hatte, die andere Hälfte mit dem als Vergleichsflüssigkeit dienenden unbehandelten Serum beschickt. Die Kammer wird in das Interferometer so eingesetzt, daß das höher konzentrierte Serum, es kann dies gegebenenfalls nur das Serum sein, welches auf das Substrat eingewirkt hatte, sich auf der Seite des verstellbaren Kompensators oder mit anderen Worten auf der Seite der Meßtrommel befindet.

Es sollen hier an dieser Stelle einige Bemerkungen über den Einfluß der Temperatur auf das Resultat der Messungen gemacht werden. Man kann geneigt sein, annehmen zu müssen, daß das Resultat der interferometrischen Messungen in ähnlicher Weise von der Temperatur abhängig sei wie das Drehungsvermögen bei der polarimetrischen Messung, man also zu genauen Messungen eine Temperatur von 37·5⁰ einhalten müsse. Es ist dies jedoch bei Differenzmessungen, wie sie bei der „interferometrischen Methode" zur Verfolgung von Abwehrfermentwirkungen ausgeführt werden, nicht der Fall. Es haben ausgeführte Versuche ergeben, daß die Differenz in Trommelteilen, d. h. die Anzahl der Trommelteile, die durch das wegen der Verschiebung der Interferenzfiguren bedingte Drehen der Kompensatorschraube als Ausschlag abgelesen wurden, innerhalb weiter Temperaturunterschiede die gleiche ist. Es ist an sich ohne jeden Einfluß bei dem Resultat der Messungen, ob diese bei einer Temperatur von 10⁰ oder 40⁰ ausgeführt werden. Allerdings gilt diese Tatsache nur bei Differenzmessungen von gleichartigen Substanzen wie in unserem Falle von Serum. Sind die zu vergleichenden Substanzen heterogen, so spielen die Temperatureinflüsse auf das Resultat der Messungen eine ziemlich bedeutende Rolle. Man kann wohl sagen, daß die Unabhängigkeit von der Temperatur ein nicht zu unterschätzender Vorteil der „interferometrischen Methode" ist. Nur die Einwirkung des Serums auf das Substrat ist an die Temperatur von 37·5⁰ gebunden.

Hat die Doppelkammer die Temperatur des Temperierbades angenommen, so führt man die Messung aus. Nach jeder Messung muß die Kammer auf das sorgfältigste gereinigt und getrocknet werden (vgl. oben).

[1]) Zentrifugiergläser in brauchbarer Form und Größe liefert Erich Koellner, Glastechnische Anstalt, Jena.

Bei Benutzung von Serum empfiehlt es sich, die Kammer nach Entfernen desselben zuerst mit physiologischer Kochsalzlösung und dann erst mit destilliertem Wasser auszuspülen. Man entleert die Kammer am besten mittelst einer 5 *cm*³-Pipette mit Gummibirne.

Fehlerquellen der Methode.

Abgesehen von den Fehlerquellen, die auch bei dem Dialysierverfahren in Frage kommen können — der Gehalt des Serums an zuviel dialysablen, die Ninhydrinreaktion gebenden Stoffen spielt hier gar keine Rolle —, sind bei der „interferometrischen Methode“ besonders folgende Punkte zu beachten, welche zu falschen Schlüssen führen können.

Es ist nötig, daß das zur Anstellung der Versuche benutzte Serum nicht nur allein von einer Blutentnahme, sondern auch aus einer Serummenge stammt. Es haben ausgeführte Versuche ergeben, daß Serum, welches im Laufe einer Blutentnahme innerhalb weniger Sekunden in verschiedenen sterilen Gefäßen aufgefangen wurde, verschieden hohe Konzentration (bis zu 150 Trommelteiledifferenz) besitzt. Um die hierdurch bedingte Trommelteiledifferenz auszuschließen, muß entweder das zu benutzende Serum von einer Serumprobe stammen oder man muß vor Anstellung der Versuche die einzelnen Serumproben einer Blutentnahme mischen.

Ferner können durch mangelhaften Verschluß der Zentrifugengläser, in denen die Bebrütung des Substrates vorgenommen wird, infolge von Verdunstung Konzentrationsunterschiede entstehen. Es ist deshalb ein vollkommen dichter Verschluß unbedingt erforderlich. Sollte sich während der Bebrütung viel Kondenswasser in den Röhren gebildet haben, so schüttelt man vor dem Zentrifugieren diese gut um. Man kann sich durch einen einfachen Versuch davon überzeugen, daß hierdurch diese Möglichkeit eines Fehlers vollständig ausgeschaltet ist. Man lasse in einem gut verschlossenen Röhrchen irgend eine Salzlösung solange im Brutschrank stehen, bis sich Kondenswasser an den Wandungen abgeschieden hat. Hat man zwei derartige Proben angesetzt, so kann man sich durch interferometrische Untersuchung von der Richtigkeit obiger Ausführung überzeugen.

Genauigkeit der Methode.

Die Genauigkeit der „interferometrischen Methode“ ist eine äußerst große.

Man kann diese in sehr einfacher Weise auf folgende Art demonstrieren.

Es wurden 0·1 *g* Plazentapepton „Höchst“ in 20 *cm*³ Wasser gelöst. Von dieser 0·5%igen Stammlösung wurden 0·05- und 0·005%ige Lösungen hergestellt. Diese Lösungen wurden mit destilliertem Wasser als Vergleichsflüssigkeit interferometrisch untersucht.

Nachstehende Tabelle gibt die Resultate an:

	Temperatur des Temperierbades 18·7°	
	20 *mm*-Kammer	5 *mm*-Kammer
0·5%	1303	326
0·05%	122	32
0·005%	12	3

Die Zahlen bedeuten die Anzahl der Trommelteile, die durch das wegen der Verschiebung der Interferenzfiguren bedingte Drehen der Kompensatorschraube als Ausschlag abgelesen wurden (Trommelteile-Differenz).

Ordnet man die Zahlen graphisch in einem Koordinatensystem an, so verläuft die Kurve, abgesehen von einem kleinen Meßfehler von drei Trommelteilen, sowohl für die 20 *mm*- als auch für die 5 *mm*-Kammer in einer geraden Linie. Man kann diese Kurve gewissermaßen als Eichkurve benutzen, da sie uns für jede Anzahl von Trommelteilen die dazu gehörige Peptonenkonzentration, mithin also auch bei Einwirkung von Serum von Schwangeren auf Plazenta die durch die Tätigkeit der Abwehrfermente gebildete Menge von Peptonen angibt.[1])

Man kann die Genauigkeit der Methode auch noch in anderer Weise darstellen.

Es lassen sich bei Benutzung der 20 *mm*-Kammer Konzentrationsänderungen von 0·001%, bei Benutzung der 5 *mm*-Kammer von 0·005% feststellen. Der Inhalt der 20 *mm*-Kammer beträgt 2 cm^3, es lassen sich also 0·00002 *g* = 0·02 *mg* Pepton feststellen. Da der Inhalt der 5 *mm*-Kammer 0·5 cm^3 beträgt, lassen sich also bei ihrer Benutzung 0·0001 *g* = 0·1 *mg* Pepton feststellen.

---

[1]) Die Firma *Carl Zeiss*-Jena justiert auf Wunsch die Interferometer in der Art, daß die angegebenen Eichwerte direkt benutzt werden können. Es ist dann eine Neueichung unnötig.

Mathematische Methoden in den biologischen Wissenschaften.

Von **Emil Löwi**, Wien.

ERSTER TEIL.

Die bei biologischen Untersuchungen in Betracht kommenden mathematischen Operationen.

Durch die Einführung der Zahl in die Beschreibung von Zuständen oder Vorgängen der belebten Natur gelingt es häufig, diese einer mathematischen Behandlung ebenso zugänglich zu machen wie physikalische oder chemische. Das notwendige Zahlenmaterial gewinnt man meist auf dem Wege der Messung, in manchen Fällen auch auf dem der Zählung. Um den Ausdruck des Naturgesetzes zu finden, ist es notwendig, die Ergebnisse verschiedener bei der Untersuchung des Vorganges oder Zustandes vorgenommener Messungen oder Zählungen in geeigneter Weise zueinander in Beziehung zu bringen. Das geschieht dadurch, daß man unter genauester Berücksichtigung der Umstände, unter denen die Untersuchung erfolgte, die gewonnenen Zahlen in zweckmäßiger Weise anordnet (Bildung von Tabellen). Gelingt es, aus dem geordneten Zahlenmaterial einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen dem Größer- und Kleinerwerden der Zahlen bei gewissen Veränderungen der Umstände, unter denen der Vorgang erfolgte, zu erkennen, so sucht man dieses Abhängigkeitsverhältnis durch eine Formel auszudrücken, und diese ist, wenn ihre Richtigkeit durch weitere Versuche bewiesen ist, der Ausdruck des Naturgesetzes. Eine besondere, sich durch Übersichtlichkeit und Anschaulichkeit auszeichnende Form, in die man das Ergebnis der Untersuchung kleiden kann, bildet die graphische Darstellung, eine Abart derselben die durch den untersuchten Vorgang mit Hilfe geeigneter Instrumente selbst bewirkte Registrierung, welche zu ersterer insofern einen gewissen Gegensatz bildet, als sie nicht vom Zahlenmaterial ausgeht, sondern umgekehrt durch Ausmessung der automatisch entstandenen Aufzeichnungen ein zur Aufstellung von Formeln mehr oder weniger geeignetes Zahlenmaterial liefert.

Einige Zweige der Mathematik, wie die Kombinatorik oder die synthetische (projektive oder neuere) Geometrie, betrachten die Gebilde, mit

denen sie sich beschäftigen, ohne ihnen irgend einen Zahlencharakter beizulegen, bloß insoferne, als sie die Beziehungen untersuchen, die zwischen ihnen infolge der verschiedenen möglichen Gruppierungen oder ihrer verschiedenen räumlichen Lage zueinander herrschen. Auch von derartigen Methoden wird bei der Lösung mancher biologischer Probleme Gebrauch gemacht.

Vorliegende Skizze gibt in ihrem ersten Teil eine Übersicht über die bei der Auswertung von Beobachtungsresultaten zu verwendenden mathematischen Methoden in elementarer Darstellung. Die beiden anderen Teile beschäftigen sich damit, den Weg zu zeigen, auf dem auf verschiedenen Gebieten der Biologie (im weitesten Sinne) das durch Beobachtung gewonnene Material so verwertet werden kann, daß das Ergebnis der Untersuchung nicht in Form einer mehr oder weniger genauen, immer aber etwas langwierigen Beschreibung, sondern in der exakten Form der Wiedergabe durch die Ausdrucksmittel der Mathematik gegeben wird.

Über Beobachtungsfehler und Fehlerausgleichung.

Führt man eine Messung irgendwelcher Art, sei es eine Längen- oder eine Gewichtsbestimmung, eine Temperatur- oder Luftdruckablesung, eine Bestimmung mit einem Winkelmeßinstrument, oder sonst irgend eine Größenermittlung anderer Art aus, so findet man, wenn man mit demselben möglichst fehlerfreien Instrument und mit möglichster Sorgfalt dieselbe Messung an demselben Objekt wiederholt, daß die beiden Ergebnisse trotzdem nicht vollkommen miteinander übereinstimmen. Eine weitere mehrfache Wiederholung derselben Messung unter genau gleichen Umständen liefert wieder voneinander etwas abweichende Werte. Da weder am Objekte noch am Instrumente sich etwas geändert hat, sind bei der Messung ohne Zweifel irgend welche Fehler unterlaufen. Es handelt sich um unvermeidliche Beobachtungsfehler. Die Ursache ihres Auftretens kann unter den oben gemachten Voraussetzungen nur in der Unvollkommenheit der menschlichen Natur und in der Ungenauigkeit, mit der bis zu einem gewissen Grade selbst das beste Meßverfahren behaftet ist, begründet sein.[1] Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß einzelne Beobachtungswerte „zufällig“ miteinander vollkommen übereinstimmen. Von den mehr oder weniger zahlreichen Beobachtungswerten sind notwendigerweise die einen größer, die andern kleiner als der in der Regel der direkten Erkenntnis verschlossene wahre Wert, die einen stehen ihm

[1] „Grobe“ Fehler, wie sie etwa einem Irrtum des Beobachters bei der Ablesung oder ungenügender Sorgfalt entspringen, oder durch äußere störende Einflüsse verursacht werden können, sowie „systematische“ Fehler, wie sie einer zu geringen, für den angestrebten Zweck nicht ausreichenden Genauigkeit des Instrumentes, oder einer unrichtigen Aufstellung desselben, welche die Beobachtungswerte größer oder kleiner erscheinen läßt, als sie wirklich sind, können nicht den Gegenstand einer besonderen Erörterung bilden, da man sie vermeiden kann.

näher, die anderen ferner, und zwar sind kleine Fehler wahrscheinlicher[1]) als große.[2]) Als Ergebnis der Messung gibt man den „wahrscheinlichsten" Wert oder „Mittelwert" an. Dieser wird, wenn alle Beobachtungen unter genau gleichen Umständen ausgeführt wurden, also als gleich genau angesehen werden können, durch das arithmetische Mittel aller beobachteten Werte dargestellt. Hat man bei n-maliger Ausführung derselben Messung die Werte $l_1, l_2 \ldots l_n$ gefunden, so ist der Mittelwert $L = \frac{l_1 + l_2 + \ldots + l_n}{n}$; die Summe aller l-Werte schreibt man einfach Σl oder nach *Gauß* $[l]$, also $L = \frac{[l]}{n}$[3]). Da die Beobachtungswerte l teils größer, teils kleiner sind als der endgültige Mittelwert L, so rechnet man die Fehler v entsprechend positiv oder negativ: die algebraische Summe aller Fehler einer Beobachtungsreihe ist $[v] = 0$, meist nicht genau, sondern annähernd, also vielleicht besser zu schreiben $[v] \sim 0$, und zwar um so eher, je größer die Zahl der Einzelbeobachtungen war. Ein erhebliches Abweichen von 0 deutet auf grobe Fehler hin. Um die Genauigkeit der Messung beurteilen zu können, wird man zu ermitteln trachten, wie groß der Fehler ist, der im Durchschnitt oder im Mittel auf die Einzelbeobachtung kommt, und wie weit der als Endergebnis berechnete Mittelwert sich vom wahren Werte der Beobachtungen entfernen dürfte.

Addiert man die absoluten Werte der Fehler v — sie seien mit $|v|$ bezeichnet — und dividiert die Summe durch die Anzahl der Beobachtungen, so erhält man den „durchschnittlichen Fehler" einer Beobachtung $d = \frac{[|v|]}{n}$, welcher aber kein richtiges Bild von der Zuverlässigkeit der Messung gibt, da bei seiner Ermittlung die einzelnen Fehler ohne Rücksicht auf ihre Größe gleichen Einfluß haben. In der Tat aber wird das Resultat durch größere Fehler in höherem Grade ungünstig beeinflußt als durch kleinere, und man bestimmt deshalb lieber den „mittleren Fehler", bei dessen Berechnung man nicht die einzelnen Fehler addiert, sondern deren Quadrate, und ihnen somit einen mit ihrer Größe progressiv

[1]) Es kann nicht Aufgabe dieser kurzen Anleitung sein, die Richtigkeit der angeführten Sätze und Formeln zu beweisen. Hierüber sind die einschlägigen Spezialwerke einzusehen, von denen einige im Literaturverzeichnisse (S. 670) angegeben sind und auf die notwendigenfalls verwiesen wird.

[2]) Siehe z. B. *Weitbrecht* [78] (S. 38—40).

[3]) Die numerische Berechnung dieses Ausdruckes kann man sich dadurch erleichtern, daß man nicht die l-Werte selbst addiert, sondern einen Näherungswert N annimmt, der ungefähr in der Mitte in annähernd gleicher Entfernung von den extremsten l-Werten liegt, und unter Beachtung der Vorzeichen die Differenzen ν addiert, welche N auf die einzelnen l-Werte ergänzen; durch Vereinigung der algebraischen Summe der ν-Werte, durch die Anzahl der Beobachtungen dividiert, mit dem Näherungswert erhält man dann den Mittelwert entsprechend der Formel $L = N + \frac{[\nu]}{n}$ (vgl. S. 601).

wachsenden Einfluß verleiht. Die Formel für das Quadrat des mittleren Fehlers m ist $m^2 = \frac{[r^2]}{n-1}$ [1]; somit ist $m = \pm\sqrt{\frac{[r^2]}{n-1}}$.

Die Genauigkeit des Mittelwertes L beurteilt man nach der Größe seines gleichzeitig anzugebenden mittleren Fehlers M_L, dessen Quadrat man aus dem mittleren Fehler der Einzelbeobachtungen durch die Division durch die Anzahl der Beobachtungen erhält: $M_L^2 = \frac{m^2}{n}$, somit $M_L = \pm\frac{m}{\sqrt{n}}$.

Ist eine Messungsreihe mehrmals ausgeführt worden, von demselben oder von verschiedenen Beobachtern, und liegt von jeder Reihe ein Mittel (L'_1, L'_2, L'_3 .... L'_s) vor, so wird man als Endresultat einen aus der Vereinigung der einzelnen Mittel hervorgegangenen Wert angeben; dieser kann aber nicht einfach das arithmetische Mittel $\frac{[L']}{s}$ sein; man muß vielmehr berücksichtigen, daß Reihen, die aus einer größeren Anzahl von Einzelbeobachtungen bestehen, dem wahren Werte näher kommen als kürzere; das „Gewicht" einer Reihe ist proportional der Anzahl von Einzelbeobachtungen, aus denen sie besteht; man wird also, um das Gewicht zu berücksichtigen, jedes Mittel mit der Anzahl n_1, n_2, n_3 .... n_s der Beobachtungen, aus denen es zusammengesetzt worden ist, multiplizieren und durch die Gesamtzahl aller Beobachtungen (Summe aller n) dividieren. Der endgiltige Mittelwert L wird dann durch die Formel ausgedrückt: $L = \frac{[nL']}{[n]}$.

Die bisher besprochenen Methoden, die sich mit der Ausgleichung direkter Beobachtungen beschäftigen, finden auch Anwendung, wo es sich nicht um wiederholte Messungen derselben Größe, sondern um zahlenmäßige Feststellungen an demselben Merkmale verschiedener gleichartiger Individuen handelt, worüber später in der Kollektivmaßlehre berichtet werden soll. Hier mag noch erwähnt werden, daß man auf dieselbe Weise bei der Zählung von in einem flüssigen Medium suspendierten mikroskopischen Objekten (Mikroorganismen, isolierten Gewebszellen) mittelst einer Zählkammer vorgehen kann, falls eine höhere Genauigkeit als bei

[1]) Man würde im Nenner n erwarten; dann wäre die Formel aber nur zutreffend, wenn der wahre Wert bekannt und die Fehler die Abweichungen r_w der einzelnen Beobachtungswerte vom wahren Werte wären; dann wäre $m^2 = \frac{[r_w^2]}{n}$. Berechnet man aber die Fehler als Abweichungen der Einzelbeobachtungen vom Mittelwert, welcher selbst wieder gegenüber dem unbekannten wahren Werte eine gewisse Abweichung aufweist, dann ist, wie man leicht ableiten kann (siehe z. B. *Weitbrecht*, S. 24—27), die Quadratsumme kleiner, $[r^2] < [r_w^2]$, und man muß auch den Nenner verkleinern; die Verminderung gerade um die Einheit hat sich als allen Anforderungen entsprechend erwiesen. (Ableitung siehe z. B. l. c., ferner daselbst S. 36.)

der zu praktischen Zwecken vorgenommenen Blutkörperchenzählung erwünscht ist.[1])

Seltener wird bei biologischen Arbeiten der Fall eintreten, daß nicht die beobachtete Größe selbst, sondern eine andere, aus ihr abzuleitende, das Ziel der Untersuchung bildet und von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern befreit werden soll (Ausgleichung vermittelnder Beobachtungen), kaum jemals der Fall, daß mehrere Größen durch die Beobachtung bestimmt werden sollen, die infolge eines Naturgesetzes in irgendeinem Abhängigkeitsverhältnis voneinander stehen (Ausgleichung bedingter Beobachtungen), so daß infolge der Beobachtungsfehler selbst ihre aus wiederholten Bestimmungen berechneten Mittelwerte die Gleichung, welche ihr Abhängigkeitsverhältnis darstellt, nicht voll befriedigen, sondern erst nach einer gewissen Korrektur.[2]) Um so häufiger dagegen hat man Veranlassung, bei dem Versuch, aus beobachtbarem Zahlenmaterial ein Gesetz abzuleiten, zwar nicht die gefundenen Größen wiederholt zu bestimmen und zu korrigieren, sondern für andere, in der angenommenen Formel vorkommende, nicht direkt beobachtbare, sondern zu berechnende Größen einen möglichst genau genügenden Wert zu finden, wobei man ebenfalls nach den für die Ausgleichung vermittelnder Beobachtungen geltenden Gesetzen vorgeht.[3]) Eine Eigentümlichkeit der Naturgesetze ausdrückenden Formeln besteht nämlich darin, daß es sich oft um variable, voneinander abhängige Beobachtungsgrößen handelt, so daß bei der Ausgleichungsrechnung nicht die bei wiederholter Messung erhaltenen Werte derselben Größe, sondern die für die Variablen unter verschiedenen Umständen erhaltenen speziellen Werte beim Einsetzen in die Formel diese nicht ganz erfüllen. Das Ziel der Rechnung ist dann nicht, die mit Fehlern behafteten speziellen Beobachtungsgrößen zu korrigieren, sondern die von ihnen nicht abhängigen, in der Formel vorkommenden, für den untersuchten Vorgang charakteristischen Konstanten mit möglichster Annäherung an ihren wahren Wert zu berechnen. Meist wird bei biologischen Untersuchungen

---

[1]) Beschreibung zahlreicher alter und neuer Zählkammerkonstruktionen, mit kritischer Besprechung und mit Berechnungen bei *Bürker* [8]; siehe insbesondere S. 23—28.

[2]) Wie z. B. die drei Winkel eines Dreiecks, deren nach mehrfacher Bestimmung gefundene Mittelwerte noch einer weiteren Ausgleichung bedürfen, da sie auch die Bedingung, einander zu 360° zu ergänzen, genau erfüllen müssen.

[3]) Die Ableitung der für die Ausführung der genannten Ausgleichungsmethoden notwendigen Formeln ist nicht so sehr schwierig als vielmehr langwierig; es sei deshalb von einer Besprechung, die in Kürze nicht möglich ist, abgesehen und auf die einschlägige Literatur verwiesen. Die spezielle Berechnung der aufgestellten Formeln erfolgt nach den gewöhnlichen Regeln der Arithmetik; wegen des Aufwandes an numerischen Operationen — einige Beispiele geben wir im dritten Teile, S. 642ff. — ist sie oft sehr zeitraubend und beschwerlich, zumal es sich meist um sehr vielzifferige Zahlen handelt. Die Gefahr, daß Irrtümer durch Verrechnen unterlaufen, ist eine nicht geringe; verkleinert wird sie durch den Gebrauch von Rechentafeln — etwa der *Crelle*schen [90] —, da hiedurch Zeit und Mühe erspart wird und die Ermüdung durch das Rechnen weniger groß ist.

dies nicht mit derselben Exaktheit möglich sein wie bei physikalischen oder chemischen; denn die beobachteten Zahlen (die Variablen) sind nicht nur, wie es bei dieser Rechnung angenommen werden muß, nicht fehlerfrei, sie unterliegen vielmehr noch anderen Störungen als die für die Ableitung empirischer Formeln der Physik und Chemie benützten Zahlen: die Organismen reagieren weniger gleichmäßig auf bestimmte Abänderungen der Versuchsbedingungen als anorganische Versuchsobjekte — infolge ihrer Variationsbreite — und lassen die Erreichung des gewünschten Punktes der zu bestimmenden Größe, etwa ein bestimmtes Wachstumsstadium, weniger exakt erkennen, als anorganisches Material entsprechende Punkte, etwa die Erreichung eines bestimmten Teilstriches der Skala eines Meßinstrumentes, oder einer bestimmten Konzentration. Zur Ableitung der Formeln sind daher um so mehr solche Wertepaare zu verwenden, bei denen die abhängige Variable als Mittel der Beobachtungswerte wiederholter Versuche berechnet wurde.

Literatur: Eine kurze Darstellung der Ausgleichungsrechnung bietet *Weitbrecht* [78], eine erschöpfendere, nicht allzu schwierige, mit Beispielen aus der Astronomie, Geodäsie und Physik *Czuber* [80], S. 246–343 (Lit.!). Die größeren Lehrbücher der Ausgleichungsrechnung haben vorwiegend geodätische Zwecke im Auge. — Vgl. auch die mit Beispielen aus der Physik und Chemie versehene kurze Anleitung im Abschnitte über „Fehlerrechnung" bei *Nernst-Schönflies* [73].

Betreffs der Fehlerrechnung bei der Ausmessung von Kurven siehe das auf S. 589, Zeile 4 ff. über *Poirot* Gesagte. — Die Berechnung von Konstanten behandelt ausführlich *Steinhauser* [84].

Häufigkeitsrechnung, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kombinatorik.

Ist eine Anzahl U von irgendwelchen Größen (Objekten, Eigenschaften, Vorgängen, ...) vorhanden, von denen einige, a, sich vor den übrigen durch den Besitz (oder Mangel) eines besonderen Merkmals A auszeichnen, so nennt man das Verhältnis $\frac{a}{U}$, die relative Häufigkeit H der besonders unterschiedenen Größen. Eine andere Gruppe, von der Anzahl b, deren Mitglieder durch ein anderes Merkmal, B, von den übrigen verschieden sind, hätte die relative Häufigkeit $\frac{b}{U}$, und so ließe sich durch Betrachtung anderer Merkmale, welche c, bzw. d, e ..... n Gliedern der vorhandenen Größen zukommen, die relative Häufigkeit der zu jeder Gruppe gehörigen Glieder als $\frac{c}{U}$, $\frac{d}{U}$, $\frac{e}{U}$, ... $\frac{n}{U}$ bestimmen. Gelangen Objekte derselben Art wiederholt zur Beobachtung und hat man jedesmal ihre Zahl U_1, U_2, U_3, ... U_n sowie die absolute Häufigkeit a_1, a_2, a_3, ... a_n der durch das Merkmal A vor den übrigen ausgezeichneten Gliedern festgestellt, so werden die relativen Häufigkeiten H_1, H_2, H_3, ... H_n jedesmal verschieden ausfallen. Sie können sehr stark voneinander abweichen, die Unterschiede können aber auch so geringfügig sein,

daß die H-Werte bloß innerhalb ziemlich enger Grenzen schwanken, so daß man sie, ohne von der Wahrheit wesentlich abzuweichen, als gleich — oder nahezu gleich ($\sim$) — ansehen kann: $H_1 \sim H_2 \sim H_3 \sim \ldots\ldots \sim H_n$; in dieser Gleichheit wird man, falls man sie genügend oft beobachtet hat, den Ausdruck einer Gesetzmäßigkeit erblicken, so sehr, daß man für ein neuerliches Auftreten der Objekte in einer Zahl U für das Merkmal A eine mit den früheren gefundenen H-Werten übereinstimmende relative Häufigkeit erwarten darf. Man nennt diese Zahl H, die man durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt hat und die wahrscheinlich auch bei weiteren Beobachtungen sich einstellen wird, die Wahrscheinlichkeit (a posteriori) für das Auftreten der mit dem Merkmal A versehenen Objekte: $W(A) = H$. Sie stellt das Zahlenverhältnis der durch das charakteristische Merkmal kenntlichen zur Gesamtzahl der beobachteten Objekte dar.

Von den beiden Grenzfällen 0 und 1 (von den U-Gliedern der Reihe hat keines, bzw. haben alle das charakteristische Merkmal) abgesehen ist H immer ein echter Bruch. Um die relativen Häufigkeiten von Größen, die verschiedenen Beobachtungsreihen angehören, leicht vergleichbar zu machen, ist es zweckmäßig, die Brüche umzuformen, so daß alle denselben Nenner haben, und zwar wählt man hierfür 100; man berechnet somit das Prozentverhältnis: $a:U = p:100$, gibt also den Bruch in der Form $\frac{p}{100}$ an, oder, was dasselbe ist, $p\,\%$. — Unter den weißen Blutzellen des gesunden erwachsenen Menschen finden sich unter normalen Umständen 25% Lymphozyten; somit wird bei der Zählung, unter Voraussetzung gleichmäßiger Verteilung, jede vierte weiße Blutzelle — natürlich bloß durchschnittlich — sich als Lymphozyt erweisen, oder die Wahrscheinlichkeit, auf einen Lymphozyten zu treffen, ist $^1/_4$. Wodurch dieses Verhältnis bedingt ist, ist nicht bekannt, es ist deshalb auch nicht berechenbar, sondern bloß auf dem Wege oftmaliger Zählungen zu ermitteln. In anderen Fällen dagegen lassen auf Grund gewisser Voraussetzungen in der Natur vorkommende Zahlenverhältnisse sich berechnen. Bei der Kreuzung eines pflanzlichen oder tierischen Individuums mit einem einer anderen Rasse angehörenden können die Eigenschaften der Eltern in verschiedener Weise auf die Nachkommen übergehen. Bezeichnet man den vererbbaren Merkmalkomplex des einen Elters mit AA, den des anderen Elters mit aa, so wird man zweckmäßig die Chromosomenmasse der reifen Fortpflanzungszelle nach der Reduktionsteilung mit A, bzw. mit a bezeichnen. Bei der Befruchtung wird durch die Kernverschmelzung die volle Chromosomenzahl wieder hergestellt; die Individuen der entstehenden Generation F_1 besitzen den Merkmalkomplex Aa. Paaren nun F_1-Individuen untereinander, so werden die Deszendenten (F_2-Generation) untereinander verschieden sein, da die halbe Kernmasse jedes Elters A oder a sein und jeder dieser beiden Teile bei der Befruchtung sich mit einem gleichen oder ungleichen Anteil vereinigen kann; es sind somit die Möglichkeiten AA, aA, Aa, aa vorhanden (Variationen zweier Elemente der 2. Klasse mit Wiederholung).

Da die Merkmalkomplexe aA und Aa sich nicht voneinander unterscheiden, ist in der F_2-Generation das Auftreten des Merkmalkomplexes Aa doppelt so oft zu erwarten, als jenes von AA oder von aa; die drei möglichen Typen werden im Verhältnis 1:2:1 vertreten sein. Diese zur Erklärung zahlreicher tatsächlich beobachteter Zahlenverhältnisse geschaffene Ableitung (*Mendel*sches Gesetz)[1] hat ihre Richtigkeit dadurch bewiesen, daß es mit ihrer Hilfe gelingt, für die Deszendenz die relative Häufigkeit der verschiedenen Typen voraus zu berechnen. Ist der Komplex AA durch das Vorhandensein eines besonderen Merkmals (z. B. schwarzer Farbe) ausgezeichnet, das dem Komplex aa fehlt (die Tiere sind weiß), so werden alle Nachkommen in der F_1-Generation das Merkmal besitzen (da in ihrer Erbmasse Aa das Merkmal, also im angenommenen Falle die schwarze Farbe, vorhanden ist).[2] Von den Individuen der F_2-Generation werden drei Teile das Merkmal besitzen (AA, aA, Aa). Während also die Kinder alle dem einen der Eltern gleichen, gleichen von den Enkeln $^3/_4$ dem einen Großelter (der durch das Merkmal ausgezeichnet ist, D), $^1/_4$ dem anderen (dem das Merkmal fehlt, R). Die Wahrscheinlichkeit (a priori), unter den Enkeln D-Individuen zu finden, ist $W(D) = {^3/_4}$; die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von R-Individuen aber ist $W(R) = {^1/_4}$.[3] Bei der Kreuzung eines Mitgliedes der F_1-Generation, Aa, mit einem des charakteristischen Merkmals entbehrenden der Elterngeneration, aa, bestehen für die Deszendenten die Möglichkeiten Aa, aa, Aa, aa; somit D:R = 1:1, und tatsächlich ergeben derartige Kreuzungsversuche gleich viel D- und R-Individuen.[4]

Die berechneten Zahlenwerte finden sich in der Natur meist nicht genau, sondern nur bis zu einem gewissen Grade angenähert. So fanden sich (nach *Bateson*[5]) bei einer Kreuzung von Hühnern, die einer dunkeln und einer hellen Rasse angehörten, in der F_2-Generation 549 helle und 176 dunkle, was einem Verhältnis von 3·1:1 entspricht. Derartige geringe Abweichungen sind unvermeidlichen Beobachtungsfehlern vergleichbar und sprechen nicht gegen die Richtigkeit einer Theorie. Die Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Werten ist um so größer, je größer die Beobachtungsreihen sind — wenn die Voraussetzungen, auf die sich die Berechnung stützt, richtig sind; andernfalls erkennt man eben daran, daß die Ergebnisse der Beobachtungen in ganz bestimmter Weise von der Berechnung abweichen, daß Voraussetzungen gemacht wurden, die den Tatsachen nicht entsprechen.

---

[1]) Literatur bei *Przibram* [44], S. 111.

[2]) Von anderen, in der Natur ebenfalls vorkommenden Moglichkeiten sehen wir hier ab.

[3]) Über die Bedeutung von D und R siehe die einschlägige Literatur, z. B. *Przibram* l. c.

[4]) Weitere Berechnungen und Literatur siehe *Przibram* [46, III], V. Kapitel und [45], VII. Vortrag.

[5]) Zit. nach *Przibram* [44] (Morphologie), S. 112.

Zu definieren ist die Wahrscheinlichkeit (a priori) eines Ereignisses[1]) E als das Verhältnis der Zahl a der dem Ereignis E günstigen Fälle zur Gesamtzahl U der überhaupt möglichen gleichberechtigten Fälle, die einander ausschließen und voneinander unabhängig sind.[2]) Gleichberechtigt sind Fälle, die die gleiche Möglichkeit des Eintreffens haben. In dem oben gegebenen Beispiel, wo es sich um die drei beobachtbaren Fälle AA, aa und Aa handelt, wäre man geneigt, für jeden von ihnen die Wahrscheinlichkeit $^1/_3$ anzunehmen, wenn man außer acht ließe, daß der Fall Aa die doppelte Möglichkeit des Eintreffens habe als jeder der beiden anderen Fälle, da er auch in der ganz gleich erscheinenden Form aA vorkommt. Zur Ermittlung der Anzahl der in Betracht kommenden Falle bedarf man oft der Regeln der Kombinationslehre.[3])

Besteht das Ereignis E darin, daß mehrere Ereignisse E_1, E_2, ... gleichzeitig eintreffen müssen, um E zu geben, so ist $W(E) = W(E_1) \cdot W(E_2) \cdot$ . . . . . . (Produktregel, nach *Bruns*) (E_1 und E_2 stehen zueinander im Verhältnisse des Sowohl — als auch, nach *Stumpf*[4])); findet aber das Ereignis E statt, wenn E′ eintrifft, aber auch beim Eintreffen von E″, von E‴ . . . . ., dann ist $W(E) = W(E') + W(E'') + W(E''') + \ldots$ (Summenregel, nach *Bruns*) (Entweder-oder-Regel, nach *Stumpf*[4])). — Der Fruchtknoten von Aesculus kommt in mehreren Bautypen vor, die sich durch ihre Symmetrieverhältnisse voneinander unterscheiden (*Löwi* [29]). Beachtet man, daß durch die verschiedene Insertionsmöglichkeit der beiden übereinander stehenden Samenanlagen jedes Faches zwei Fachtypen F_1 und F_2 (Fig. 265) auftreten können, und der normale Fruchtknoten aus drei Fächern besteht, so ist die Wahrscheinlichkeit W für das Auftreten eines bestimmten Bautypus, unter der Annahme, daß die beiden Fachtypen gleichberechtigt sind, somit die Wahrscheinlichkeit von je $^1/_2$ haben: $W = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{8}$; es muß nämlich, um einen bestimmten Typus zu geben, sowohl das erste, als auch das zweite, als auch das dritte Fach die für diesen charakteristische Gestalt haben (Produktregel). Beachtet man ferner, daß durch das Zusammentreten lauter gleicher Fächer ein regelmäßigerer Bau der Frucht zustande kommt als durch das Zusammentreten ungleicher Fächer, und fragt nach der Wahrscheinlichkeit W_r des regelmäßigeren und

Fig. 265.

F_1 Längsschnitt durch ein Fach des Aesculusfruchtknotens; F_2 Längsschnitt durch ein anderes Fach, dessen Bau zu dem des ersteren symmetrisch ist. (Nach *Löwi* [29], Fig. 4.)

[1]) Der Terminus „Ereignis“ ganz allgemein gebraucht, auch wenn es sich um das Vorhandensein oder Fehlen einer Eigenschaft, eines Vorganges, einer körperlichen Differenzierung, ... handelt.

[2]) Diese Definition folgt den Ausführungen *Bruns*' ([79], § 8).

[3]) Beispiele aus der Vererbungslehre siehe die in Anm. [4]) auf S. 580 zit. Literatur.

[4]) Mitgeteilt von *Meissner* [77].

der Wahrscheinlichkeit W_a des weniger regelmäßigen Bauplanes, so erhält man, da erstere entweder nur aus F_1- oder nur aus F_2-Fächern bestehen kann, die Wahrscheinlichkeit $W_r = \frac{1}{8} + \frac{1}{8} = \frac{1}{4}$ (Summenregel), für letztere, da F_1 und F_2, oder kürzer geschrieben 1 und 2, zu den aus je drei Elementen bestehenden Variationen 112, 121, 211, oder 122, 212, 221 zusammentreten können (die ebenfalls möglichen Variationen 111 und 222, da den regelmäßigeren Bauplan bildend und deshalb dem vorigen Falle angehörend, hier nicht mitgerechnet), $W_a = \frac{6}{8} = \frac{3}{4}$. Das durch Rechnung gefundene Gesetz besagt, daß bei einer genügend großen Anzahl von Früchten die relative Häufigkeit des regelmäßigeren Typus $\frac{1}{4}$, die des weniger regelmäßigen $\frac{3}{4}$ (oder 0·25, bzw. 0·75) betragen werde. Bei der Auszählung der vorhandenen 235 Früchte fanden sich 52 vom regelmäßigeren, 180 vom weniger regelmäßigen Typus, was den berechneten relativen Häufigkeiten mit ziemlicher Annäherung (0·22, bzw. 0·78) entspricht.

Graphische Methoden.

Die graphischen Methoden gehen meist darauf zurück, daß die lückenlose Aufeinanderfolge von Zuständen, welche in ihrer Gesamtheit einen Vorgang bilden, durch eine größere oder geringere Anzahl von Punkten einer Ebene versinnbildlicht wird. Die Lage eines Punktes in einer Ebene wird eindeutig bestimmt durch Angabe seines Abstandes von zwei einander schneidenden Geraden dieser Ebene, welche bei rechtwinkligem Schnitt die Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems bilden. Vom Schnittpunkt der beiden Achsen, dem Koordinatenanfangspunkt oder Ursprung der Koordination an, wird die Richtung jeder Achse nach der einen Seite positiv, nach der anderen negativ aufgefaßt, und zwar gilt für die quer verlaufende, Abszissen- oder X-Achse die rechte Seite, für die in der Zeichenebene von unten nach oben ziehende Ordinaten- oder Y-Achse die obere Seite als die positive. Der zwischen den positiven Richtungen der beiden Achsen liegende Quadrant wird als der I. bezeichnet, den II., III. und IV. pflegt man so anzuordnen, daß ein in der Ebene der Achsen liegender, in ihrem Ursprung drehbarer Zeiger sich entgegengesetzt der Uhrzeigerbewegung drehen müßte, um sie ihrer Ziffernbezeichnung entsprechend zu durchwandern. Diesen Festsetzungen haftet etwas Willkürliches an — man könnte ebensogut das Gegenteil bestimmen —, da sie aber, auch in Geometrie und Physik, die häufigsten sind, empfiehlt sich im Interesse der Einheitlichkeit der Darstellung ihre allgemeine Annahme. Meist genügt die alleinige Verwendung des I. Quadranten.

Ein Vorgang, z. B. das Längerwerden eines Metallstabes mit steigender Temperatur, läßt sich auf Veränderungen mehrerer Reihen beobachtbarer

Werte zurückführen. Im vorliegenden Falle kommen zwei derartiger Reihen in Betracht: die Reihe der verschiedenen Temperaturen und die Reihe der verschiedenen Längen. Jedem der einen Reihe angehörigen Wert entspricht ein ganz bestimmter Wert der anderen, oder, wie man sich auszudrücken pflegt: es handelt sich um zwei Größen, von denen jede verschiedene Werte annehmen kann, also um zwei variable Größen. Die Untersuchung erfolgt auf die Weise, daß der Experimentator die eine der beiden variablen Größen — die unabhängige Variable — nacheinander verschiedene Werte annehmen läßt und den sich jedesmal einstellenden Wert der anderen Variablen — der abhängigen Variablen — ermittelt. Jedes Wertepaar stellt einen bestimmten Zustand des untersuchten Vorganges dar und kann zur Konstruktion eines Punktes der graphischen Darstellung benützt werden: die beiden Werte sind die Abszisse und Ordinate des Punktes, d. h. seine Abstände von der Abszissen- bzw. Ordinatenachse (= die Koordinaten des Punktes). Um sie ins Koordinatensystem eintragen zu können, wird eine willkürlich gewählte kleine Strecke als Einheit angenommen, z. B. die Länge eines Millimeters, und als gleichbedeutend mit der Einheit — oder einem Vielfachen oder Maß derselben — der Variablen angesehen. In dem oben angenommenen Beispiel würde 1 *mm* auf der Temperaturachse einem Grad entsprechen; auf der Längenachse müßte, wegen der geringen Längenzunahme des Objektes[1], 1 *mm* als Vertreter einer Länge von 0·1 oder 0·01 *mm* angenommen werden. Zum bequemen Auftragen der die Werte der Variablen wiedergebenden Strecken verwendet man zweckmäßig das im Handel erhältliche Millimeterpapier (quadriertes Papier mit Millimetereinteilung).[2] Durch Konstruktion von Punkten aus möglichst vielen Wertepaaren erhält man das unterbrochen gezeichnete Bild einer Kurve. Meist vereinigt man die Punkte durch Verbindung jedes von ihnen mit dem folgenden durch eine Gerade zu einem zusammenhängenden Linienzuge.[3] — Ebenso wie die Beobachtung einzelner Zustände desselben Objektes können auch zahlenmäßig ausdrückbare Unterschiede einer Eigenschaft bei verschiedenen gleichartigen Individuen in Abhängigkeit von den die Unterschiede bewirkenden Faktoren Gegenstand der graphischen Darstellung sein.

---

[1]) Z. B. ein Kupferstab, der bei 0° 1 *m* lang ist, nimmt bei Erwärmung auf 100° C um 1·71 *mm* zu.

[2]) Gelegentlich sind größere Quadrate erwünscht; dann lassen sich verschiedene ebenfalls käufliche Papiersorten mit Quadraten von 2, 3 oder 5 *mm* Seitenlänge verwenden.

[3]) Auf welche der beiden Achsen die unabhängige, auf welche die abhängige Variable aufgetragen wird, ist im allgemeinen gleichgültig, ebenso die Länge der als Einheit zu wählenden Strecke, die selbst für beide Achsen verschieden sein darf, ausgenommen in dem Falle, daß man an der graphischen Darstellung Messungen vornehmen will. Eine Veränderung des Maßstabes für die Darstellung der Beobachtungswerte, im obigen Beispiel etwa 1 *mm* entsprechend (wir wollen ≙ schreiben) 5° und 1 *mm* ≙ 0·005 *mm*, würde an dem allgemeinen Charakter der entstehenden Kurve nichts ändern, sie wäre bloß nach der Richtung der einen oder der anderen Achse mehr auseinandergezogen oder zusammengeschoben.

Bei Vorgängen, die sich in Zeit und Raum abspielen, benützt man gewöhnlich die Abszissen- als Zeitachse und die Ordinaten- als Raumachse (siehe z. B. die Wachstumskurve S. 615). Ausnahmsweise wird in besonderen Fällen die Raumachse nach abwärts gelegt (wenn mit dem untersuchten Objekt eine räumliche Vorstellung der Richtung nach abwärts verknüpft ist, siehe z. B. Fig. 276 und Fig. 284). Kommen entgegengesetzte Richtungen in Betracht, so sind beide Seiten der Raumachse, also I. und IV. Quadrant zu verwenden (z. B. beim Übergang positiver Tropismen und Taxien in negative — oder umgekehrt — mit der Zeitdauer oder der Intensitätssteigerung von Reizen). In derselben Weise sind Aufnahme und Abgabe einer chemischen Substanz, Zunahme oder Abnahme des Grades einer Eigenschaft in Abhängigkeit von dem Faktor, dessen Wirkung man untersucht, zu beiden Seiten einer Achse darzustellen. Kommen mehr als zwei Variable in Betracht, dann wird der Versuch in mehrere Reihen zerlegt, von denen jede die gegenseitige Abhängigkeit von nur zwei Faktoren, unter Konstanthaltung der übrigen, berücksichtigt[1], so daß die Abhängigkeitsgesetze im gewöhnlichen zweiachsigen Koordinatensystem darstellbar sind.[2])

Das direkt aus den Beobachtungsresultaten gewonnene, vorerst gewöhnlich in Tabellenform niedergelegte Zahlenmaterial gibt in graphischer Darstellung nur selten das Bild einer richtig gezeichneten Kurve, aus der man ohneweiters eine Formel ableiten könnte, sondern meist eine mit mannigfachen Unregelmäßigkeiten behaftete gebrochene Linie, deren Gesamtverlauf allerdings oft so ist, daß eine gewisse Übereinstimmung mit einem bestimmten Gebilde der Geometrie nicht zu verkennen ist. Bei wiederholter Ausführung desselben Versuches erhält man Kurven, die in den Details voneinander abweichen. Man kann deshalb eine graphische Ausgleichung vornehmen, indem man zwischen die durch die Beobachtung festgelegten Punkte einen Linienzug legt, der einer durch eine einfache Formel der analytischen Geometrie ausdrückbaren Kurve von bestimmten Eigenschaften möglichst nahekommt, und zu deren beiden Seiten sich die aus den Beobachtungswerten konstruierten Punkte als unvermeidliche Beobachtungsfehler gruppieren. Die exakteste Form des Naturgesetzes ist gefunden, wenn die der angenommenen ausgeglichenen Kurve entsprechende Formel Wertepaare für die beiden Variablen zu berechnen ermöglicht, welche mit den beobachteten — bei vorheriger Berechnung den noch zu beobachtenden — innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler übereinstimmen. Hierzu ist die Kenntnis der speziellen Werte der Kon-

[1]) Siehe Anm. 1 auf S. 663.

[2]) Graphische Darstellungen im räumlichen (dreiachsigen) Koordinatensystem sind möglich, werden aber selten ausgeführt; die Zeichnung des räumlichen Gebildes ist ziemlich schwierig. Das Abhängigkeitsgesetz der drei Variablen wird dann durch eine Fläche ausgedrückt. So hat *O. Fischer* die Drehungsmomente von Muskeln — ihre Größen sind von zwei Winkelgrößen abhängig — durch „Momentflächen" dargestellt; hierüber siehe *Fischer* [12], S. 236 ff. und [14] Tafel IV; auch bei *R. Fick* [11], S. 322—326 (Literaturangaben S. 320).

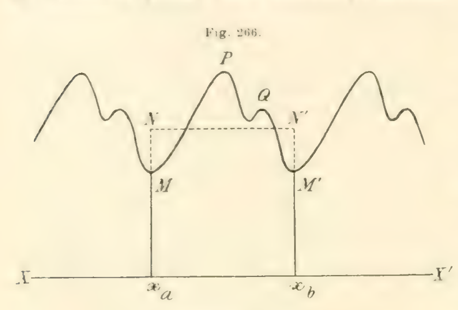
stanten notwendig, welche, da für die Variablen durch Beobachtung beliebig viele Werte festgestellt werden können, überbestimmt und daher nach den Gesetzen der Ausgleichungsrechnung zu berechnen sind. Meist begnügt man sich damit, aus den Beobachtungswerten die Kurve zu konstruieren, da die Ableitung einer genauen Formel meist sehr schwierig ist. Wenn für das Abhängigkeitsgesetz der beiden Variablen voneinander eine einfache mathematische Formel von genügender Genauigkeit überhaupt sich nicht auffinden läßt, dann bleibt die Kurve selbst das beste Mittel zur Erkenntnis der Art des Zusammenhanges der beiden. Andrerseits ist es aber auch möglich, für jede beliebige Kurve innerhalb gewisser Grenzen eine annähernd entsprechende Formel aufzustellen, und auch den Grad der Annäherung willkürlich zu bestimmen; je genauer aber die Formel die Kurvenpunkte wiedergibt, desto komplizierter wird sie.

Während zum Zwecke der graphischen Darstellung vereinzelte Punkte der das Naturgesetz ausdrückenden Kurve in größerer oder kleinerer Zahl durch die Beobachtung festgestellt werden, erhält man durch Anwendung der Selbstregistrierung eine stetige Linie. Die Selbstregistrierungsmethoden sind besonders zur Darstellung von Vorgängen mit sehr schnellen Veränderungen geeignet. Die Zeiteinheiten werden durch einen eigenen Zeitschreiber (Uhrwerk, schwingende Stimmgabel) auf die Abszissenachse aufgetragen, oder ihre Zahl wird, vollkommen gleichmäßige Bewegung der Schreibfläche mit bekannter Geschwindigkeit vorausgesetzt, nachträglich durch Messungen der Abszissenlängen bestimmt. Die variablen Endpunkte der Ordinaten werden durch die Spuren markiert, welche bewegte Massen, die durch in geeigneter Weise wirkende Übertragungen — durch Hebelwirkungen, eine in Röhren auf und ab schwankende Quecksilbersäule mit Schwimmer, Luftübertragung — aus ihrer Ruhelage gebracht werden, auf der Schreibfläche zurücklassen. Die Trägheit dieser Massen beeinflußt die Schreibung, besonders bei sehr schnellen Schwankungen der Kurvenwerte: kleine, dem untersuchten Vorgang eigentümliche Schwankungen werden dadurch verdeckt, daß die Schreibvorrichtung ihnen nicht genügend schnell folgen kann; durch Verwendung eines „immateriellen" Hebels — Reflexion eines Lichtstrahles durch einen Registrierspiegel auf eine lichtempfindliche Schreibfläche (photographische Registrierung) — wird das Trägheitsmoment der in Betracht kommenden Massen wesentlich verkleinert und das Kurvenbild den Verhältnissen der Wirklichkeit mehr entsprechend.

Während durch die graphische Darstellung die verschiedenartigsten Abhängigkeitsverhältnisse ausgedrückt werden können, ist die Selbstregistrierung auf die Darstellung der Veränderungen einer an einem und demselben Organismus zu messenden variablen Größe mit der Zeit beschränkt. Die schnellen Schwankungen der Ordinaten erfolgen aus inneren Gründen, eine Abänderung der Versuchsbedingungen hat zwar ein etwas anderes Kurvenbild, aber von ähnlicher Kompliziertheit zur Folge; es ist nicht möglich, die Kurve mit einem durch eine bestimmte Formel

der analytischen Geometrie ausdrückbaren Gebilde zu vergleichen. Man denke an die verschiedenen Gestalten, die eine Muskelkontraktionskurve annehmen kann, oder an die Mannigfaltigkeit der Pulskurve unter verschiedenen physiologischen und besonders pathologischen Verhältnissen. Dagegen gibt z. B. das bei Erzielung gleicher Wirkungen herrschende Abhängigkeitsgesetz zwischen Reizintensität und Reizdauer (Genaueres siehe II. Teil, S. 630) eine Kurve, die ohneweiters als gleichseitige Hyperbel erkennbar ist. Einen Weg, auch für die kompliziertesten Kurven Formeln aufzustellen, bietet, sofern es sich um periodische Funktionen handelt, die Zerlegung in Komponenten, in Teilwellen, aus deren Zusammenwirken sie entstanden gedacht werden können: die Zurückführung periodischer auf die einfachste (Sinus- oder Kosinus-) Funktion mit Hilfe der *Fourier*schen Reihe. Berechnungen dieser Art hat *Araky* [3] unter anderem an der Pulskurve ausgeführt; auf dieselbe Weise berechnete er auch die Kurve einer einzelnen Muskelkontraktion, indem er sie im g a n z e n als e i n e Periode auffaßt.

Fig. 266.



Periodische Kurve.
Der Mittelwert L aller Ordinaten zwischen x_a und x_b läßt sich als die Höhe eines über der Strecke $x_a\ x_b$ als Grundlinie errichteten Rechteckes $(x_a NN' x_b)$ auffassen, das der Fläche gleich ist, die von der einen Periode $(MPQM')$ der Kurve, ihrer ersten und letzten Ordinate ($x_a M$ und $x_b M'$) und dem zwischen den beiden letzteren liegenden Stück der Abszissenachse $(x_a\ x_b)$ begrenzt wird.

Bei periodischen Kurven wird man sich oft dafür interessieren, was man als mittleren Wert der Ordinate (d. h. als mittleren Wert der periodisch schwankenden Größe, um deren Untersuchung es sich handelt) zu betrachten habe. Ohne Zweifel das arithmetische Mittel aller zwischen Anfangs- und Endpunkt der Periode vorhandenen Ordinaten, nach der bekannten Formel $L = \frac{[l]}{n}$; nun stellt die Gesamtheit aller Ordinaten, z. B. der Periode MM' (Fig. 266), eine Fläche dar (x_a MPQM' $x_b = F$), während der Zahl n, die man als Gesamtheit der Fußpunkte aller Ordinaten betrachten kann, der Strecke $x_a\ x_b = g$ entspricht. Das gesuchte Mittel ist also $L = \frac{F}{g}$ [1]; die Größe der Fläche F findet man mechanisch am besten durch Ausmessung mit dem Planimeter.[2])

[1]) Stellt eine Integration dar: $l = f(x)$, und $L = \frac{\int_{x_a}^{x_b} f(x)\,dx}{x_b - x_a}$; nach letzterer Formel kann die Größe der Fläche auf r e c h n e r i s c h e m Wege gefunden werden, wenn die Formel der Kurve $l = f(x)$ bekannt ist.

[2]) Siehe ferner die im Abschnitte über Morphologie auf S. 607 f. angegebenen Methoden.

In der Pflanzenphysiologie findet die Selbstregistrierung wenig Anwendung, bisher nur in einigen Fällen von langsam fortschreitenden und deshalb besonders lang zu beobachtenden Vorgängen. So wurden, um das Längenwachstum von Pflanzen zu verfolgen, Auxanometer konstruiert. Das älteste, von *Wiesner* [69] angegebene, schreibt die Endpunkte der durch exzentrische Rotation eines vertikal stehenden Zylinders in gleichen Zeitintervallen gemessenen Ordinaten auf die Mantelfläche, während andere, wie das *Pfeffer*sche [41][1]), ähnlich den Kymographien gebaut sind und Kurven schreiben.

Außer den besprochenen Methoden der graphischen Darstellung, welche alle auf das rechtwinklige Koordinatensystem zurückgehen, wären noch andere, etwa solche im Polarkoordinatensystem möglich und manchmal zweckmäßig, sie scheinen aber bisher bei biologischen Untersuchungen noch keine Anwendung gefunden zu haben.[2])

Wie die Abhängigkeit einer Naturerscheinung von verschiedenen Faktoren, so läßt sich auch der Zusammenhang zwischen verschiedenen Graden einer Eigenschaft und der Anzahl, in der jeder zur Beobachtung kam, graphisch darstellen, worüber in der Kollektivmaßlehre berichtet werden soll. Zu erwähnen wäre noch, daß auch die relative Häufigkeit in sehr anschaulicher Weise dargestellt werden kann, nämlich als Sektor eines Kreises im Verhältnis zu dessen Gesamtfläche, die der Anzahl der untersuchten Größen, U (s. S. 578), entspricht (Fig. 267). Die Größe des zu konstruierenden Zentriwinkels des Sektors findet man durch einfache Multiplikation der relativen Häufigkeit mit 360°. Denn da die Gesamtkreisfläche, also der Zentriwinkel von 360°, die Zahl U darstellen soll, entspricht $\sphericalangle \frac{360}{U}$ der Einheit und $\sphericalangle a \cdot \frac{360}{U}$, somit 360 H, der Zahl a. Liegt die relative Häufigkeit in Form einer Prozentzahl vor $\left(\frac{a}{U} = p\,\%\right)$, so ist der Wert des Zentriwinkels $\frac{p}{100} \cdot 360^0 = 3{\cdot}6\, p^0$.

Literatur. Zusammenfassende Darstellung: *Langendorff* [26]. (Umfaßt die graphischen [einschließlich der optischen] Registriermethoden; Beschreibung der Vorrichtungen zur Zeit- und Signalschreibung, samt den speziellen Anwendungen in der Physiologie; mit einem kurzen, elementar gehaltenen Abschnitt über die Ausmessung von Kurven.)

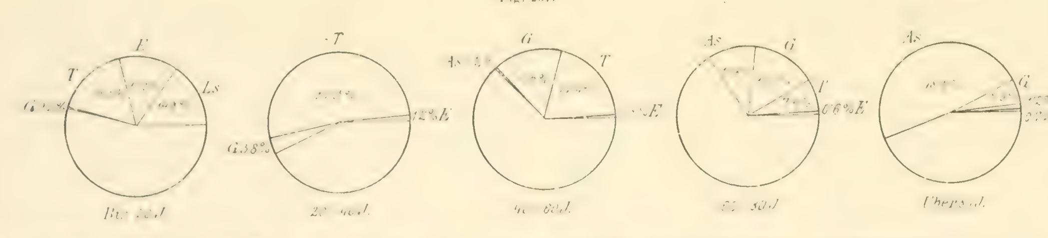
Über graphische Registrierung: *Frank* [15]. (Kritische Beschreibung der Hebel benützenden Instrumente und, auf Grund der in früheren Arbeiten niedergelegten Untersuchungen des Verfassers, eingehende Behandlung der Theorie.) — Der-

---

[1]) Der Schreiber wird zweckmäßig an dem sich nach aufwärts bewegenden Ende der über die Rolle laufenden Schnur angebracht, da man so eine aufsteigende Kurve erhält, was man beim Wachstum als natürlich empfindet, während die Anbringung des Schreibers auf der anderen Seite eine absteigende Kurve erzeugt, die einen etwas verwirrenden Eindruck macht.

[2]) Über die Verwendung derartiger Darstellungsmethoden in der Physik siehe *F. Auerbach*, Die graphische Darstellung („Die Naturwissenschaften“, 1913 S. 139 ff und S. 159 ff.).

Fig. 267.



Relative Häufigkeit einiger Todesursachen während eines Jahres in Wien[1]) und ihre Beziehung zu verschiedenen Lebensaltern.

Ls Lebensschwäche der Neugeborenen (einschließlich angeborener Mißbildungen).

E Epidemische[2]) Krankheiten.

T Tuberkulose Erkrankungen.

G Geschwulste.

As Altersschwäche.

(Die Fläche des ganzen Kreises entspricht der Gesamtmortalität des betreffenden Lebensalters.)

Die fünf Diagramme zeigen das Mortalitätsmaximum für epidemische Krankheiten vor dem 20. Jahre, für Tuberkulose zwischen 20 und 40 Jahren, für Geschwulste zwischen 40 und 80 Jahren.

---

[1]) Berechnet nach dem Zahlenmaterial des Statistischen Jahrbuches der Stadt Wien für das Jahr 1910, S. 88 ff.

[2]) Der Begriff ist im Jahrbuch nicht ganz richtig begrenzt; einfachheitshalber wurden bei der Ausführung vorliegender Berechnungen die gegebenen Zahlen unverändert beibehalten.

selbe, 16, S. 1—122. (Bau und Theorie der Registrierinstrumente, welche Manometer oder Luftübertragung benutzen.)

Über Apparate zur zwei- und dreidimensionalen Registrierung[1]: siehe *Wirth* [71], S. 457—461.

Über photographische Registrierung: *Garten* [21].

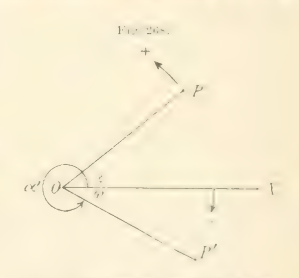
Über Ausmessung und Berechnung von Kurven: *Poirot* [42], S. 155 ff. (allerdings mit Rücksicht auf die spezielle Anwendung in der Phonetik geschrieben, aber auch sonst sehr viel Wissenswertes, für andere Untersuchungen Verwendbares bietend, u. a. einen Abschnitt über die Fehlerrechnung bei der Kurvenausmessung S. 168—177).

Geometrische Methoden.

Bei der Analyse morphologischer Verhältnisse kommt es gelegentlich vor, daß der Untersucher genötigt ist, mit geometrischen Begriffen zu operieren. Eine zusammenfassende Darstellung ist noch nicht versucht worden, vielleicht auch noch nicht möglich, und so mögen auch hier bloß einige diese Richtung erläuternde Beispiele aus verschiedenen Teilen des Arbeitsgebietes vorgeführt oder kurz angedeutet werden.

Ist in einer Ebene (Fig. 268) ein Punkt O und ein von ihm ausgehender Strahl OX gegeben (Polarkoordinatensystem), so läßt sich die Lage jedes Punktes P der Ebene durch seinen Abstand PO vom Punkte O (dem Pol) und durch den Winkel XOP bestimmen. Die Bezeichnung ∢ XOP ist ohne weitere Festsetzung nicht immer eindeutig, was man, wenn der Punkt P durch Drehung der Strecke OP in der Ebene um O die Lage P′ einnimmt, leicht einsieht: XOP′ würde den ∢ ω bezeichnen, während hier der erhabene ∢ α' in Betracht kommt; man setzt also fest, daß die Winkelbezeichnung für die Drehrichtung im positiven Sinne (= entgegengesetzt der Uhrzeigerdrehung) gilt.

Fig. 268.



Der Drehungssinn von Winkeln.

Dann ist ∢ XOP′ = α', während der im entgegengesetzten Drehungssinne entstanden gedachte ∢ ω als ∢ (— XOP′) bezeichnet werden müßte (oder als ∢ P′OX, wenn die Drehung des Strahles P′O im positiven Sinne gemeint ist).

Manche Gebilde der organischen Natur, welche schraubenähnliche Gestalt haben, wie die Schalen vieler Schnecken, die Ranken der Pflanzen, können in zwei Formen vorkommen, die sich durch die Richtung der Windung unterscheiden. Bei der Beschreibung geben die Untersucher in verschiedener Weise an, was sie als links und was sie als rechts gewunden ansehen, so daß bei exakter Ausdrucksweise ein Mißverständnis nicht zu befürchten ist, wenn auch manche Autoren das als links bezeichnen, was von anderen rechts genannt wird und umgekehrt[2]; doch erscheint es

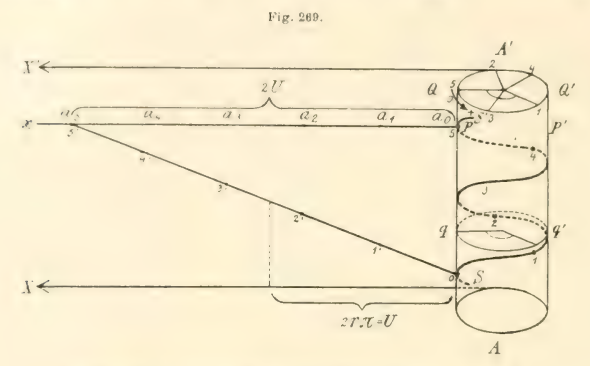
---

[1]) Die Bewegung in jeder Dimension wird als eigene ebene Kurve registriert.

[2]) Über die Schwierigkeiten der Terminologie siehe z. B. *R. Fick* [11], S. 21 f. oder *van Iterson* [22], S. 16, § 7.

unzweckmäßig, Termini für bilaterale Lageverhältnisse auf solche, die durch Drehung entstanden gedacht werden können, zu übertragen. Verwendet man aber die Bezeichnungen der positiven und negativen Drehung oder Windung, welche man ohne Schwierigkeit von dem oben gegebenen Schema aus auch auf den Raum ausdehnen kann, so bleibt man im Einklang mit den geometrischen Vorstellungen und es ist keine besondere Festsetzung über die Art der Richtungsbestimmung zu treffen als allen-

Fig. 269.



(Schraubige Blattstellung, Drehungssinn positiv. $D = \frac{2}{5}$.

(Für eine spiegelbildlich gleiche Figur ist $D = -\frac{2}{5}$.)

AA' zylindrisch gedachte Pflanzenachse. SS' die die Blattansätze verbindende Schraubenlinie.

Denkt man sich den Zylinder über eine Ebene gerollt (gegen XX'), so kann man sich vorstellen, daß die Schraubenlinie hierbei abgerollt wird, so daß sie eine Gerade mit den den Blattansätzen entsprechenden, gleich weit entfernten Punkten 0, $1'$, $2'$, $3'$, $4'$, $5'$ bildet. Diesen entsprechen auf der Geraden a_0x, die durch Abrollung des Umfanges des Querschnittes pp' entsteht, die Projektionspunkte a_0 bis a_5. Während der Abrollung von 0 bis $5'$ (= von a_0 bis a_5) hat der Zylinder zwei ganze Umdrehungen ausgeführt: $2U$, zwischen jedem Blattansatze und dem nächsten den fünften Teil dieser Größe: $\frac{2U}{5}$, also $\frac{2 \times 2r\pi}{5} = \frac{2}{5} \cdot 360^0$. In den Querschnittsebenen QQ' und qq' ist dieser Winkel zwischen den Blättern 5 und 1 eingezeichnet.

falls die eine, bei unbefangener Betrachtung sich beinahe von selbst ergebende, daß der als wandernd gedachte Punkt auf der Schraubenlinie nach aufwärts (auf einer Spirale, also einem ebenen Gebilde — etwa einem Blütenköpfchen mit spiralig angeordneten Einzelblüten — vom Zentrum gegen die Peripherie) fortschreitend zu denken ist. In der Blattstellungslehre kommt bei schraubiger Blattanordnung (Fig. 269) die Bestimmung des oben mit α oder ω bezeichneten Winkels in Betracht, ausgedrückt durch einen Bruch, der im Nenner die Anzahl der Blätter hat, welche der auf

der Schraubenlinie aufwärts steigende Punkt passiert, wenn er von einem (als 0 bezeichneten) Blatte zum nächsten, genau über dem Ausgangsblatte stehendem Blatte m (in der Figur ist es 5) gelangt, während der Zähler die Anzahl n (in der Figur 2) der hierzu notwendigen ganzen Umkreisungen der Achse angibt. Die Zahl $\pm\frac{n}{m}$, als Divergenz D bezeichnet, ist immer ein echter Bruch; durch das Vorzeichen wird die Richtung der Schraubenwindung angegeben. Denkt man sich die die Pflanzenachse (AA′) umziehende Schraubenlinie mit den Blattansätzen auf eine Querschnittsebene (QQ′) projiziert, so stellt sie sich als Kreislinie dar, die in gleichen Abständen die Projektionen der Blattansätze trägt. Werden diese durch Radien mit dem Mittelpunkt des Kreises verbunden, so schließen je zwei Radien, die zwei auf der Schraubenlinie einander benachbarten (unmittelbar aufeinander folgenden) Blattansätzen angehören, den Divergenz-∢ D ein, dessen Größe in Winkelgraden man durch Multiplikation der Zahl $\pm\frac{n}{m}$ mit 360° erhält: $\sphericalangle D = \pm\frac{n}{m}\cdot 360^0$. (Näheres siehe Figurenerklärung.)[1])

Fig. 270.

Entstehung eines Rotationskörpers.

Die Gelenkmechanik stellt, um ein Wort *A. Ficks* [94] zu gebrauchen, „die Geometrie der Gelenkbewegungen" dar. Die Form vieler Gelenkflächen läßt sich geometrisch erklären, wenn man sie sich durch Rotation einer Kurve um eine feste Achse entstanden denkt. Wie ein um seinen Durchmesser rotierender Halbkreis eine Kugel erzeugt, so ergibt sich durch Rotation eines Kreissegmentes (Fig. 270 *a*) um eine zu seiner größten Sehne parallele Achse, der es seine konvexe Seite zuwendet, ein charakteristischer Körper, die „Kreisrolle" (Fig. 270 *b*), die als Gelenkelement häufig vorkommt, und auf ähnliche Weise lassen sich auch andere Gelenkformen erklären. Von derartigen Vorstellungen ausgehend entwickelt in außerodentlich anschaulicher Weise *R. Fick* [11] die Lehre vom Bau der Gelenke und geht dann auf die verschiedenen möglichen Bewegungsformen und deren Untersuchung am natürlichen Material über.

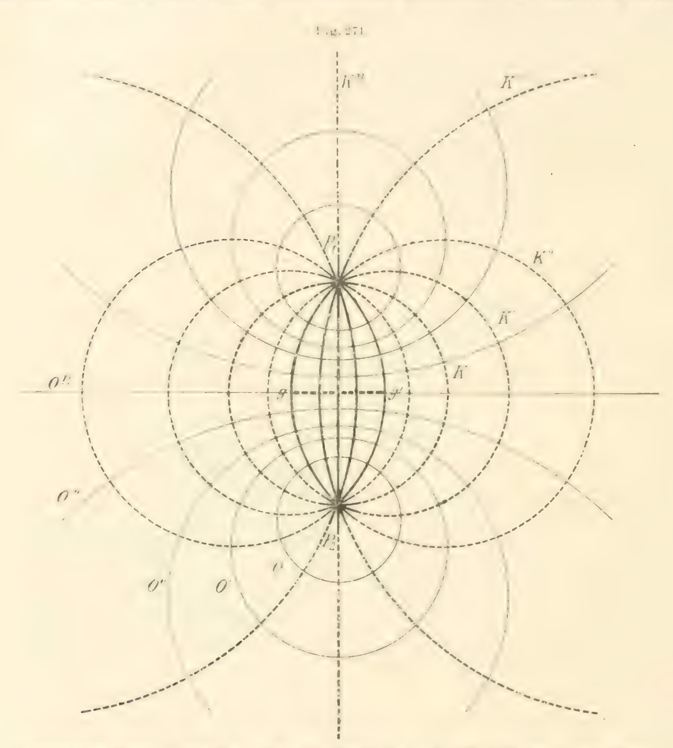
Bei niederen Tieren finden sich häufig Skelettbildungen in Gestalt sehr regelmäßiger Kalk- oder Kieselkörperchen. Ein Versuch, einige dieser Formen geometrisch zu erklären, rührt von *F. E. Schulze*[2]) her. Lagern sich mehrere kugelförmige Gebilde aneinander und scheiden in die Spalten zwischen sich eine skelettbildende Substanz ab, so muß diese die Form annehmen, die durch Größe und Zahl der Kugeln bedingt ist, also etwa

[1]) Ein mit Blattstellungsfrage zusammenhängendes Problem in vollkommen geometrischer Betrachtungsweise behandelt *J. Wiesners* Untersuchung über die Lage der Riefen [66], worin auch auf den Gegensatz der beiden möglichen Drehrichtungen (mit eigener Bezeichnungsweise) Bedacht genommen wird. — Bloß von geometrischen Voraussetzungen ausgehend behandelt die ganze Blattstellungslehre *van Iterson* [23].

[2]) Zit. nach *Verworn* [63], S. 591.

bei vier gleich großen, einander berührenden Kugeln, die so angeordnet sind, daß ihre Mittelpunkte die Ecken eines Tetraeders bilden, die Gestalt der bekannten, bei Spongien vorkommenden Vierstrahler. *Dreyer* [1]) erklärt die Sache etwas anders: Wenn sich in einer schaumigen Masse mehrere Blasen aneinander lagern, so verschieben sich ihre Scheidewände so lange, bis die Oberfläche der Blasen die kleinstmögliche ist; wo mehrere Wände

Fig. 271.



Durch die beiden Punkte P_1 und P_2 gehende Schar von Kreisen nebst orthogonal zu ihr liegenden Kreisen.

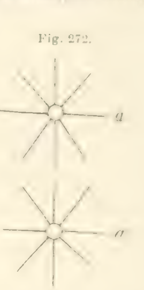
aneinander stoßen, entstehen Kanten, in denen sich langgestreckte Stacheln bilden können.

Das Wesen der Strahlungserscheinungen bei der Karyokinese läßt sich dem Verständnis durch die geometrische Betrachtung näher bringen: Konstruiert man durch zwei feste Punkte P_1 und P_2 eine Kreisschar

[1]) Zit. nach *Przibram* [46, IV], S. 26 ff.

(K, K', K'', K''' . . . . K^n) (Fig. 271), so erkennt man in der Mitte der Zeichnung (in der Figur stark ausgezogen) Kernspindel und Polstrahlungen. Konstruiert man nun noch eine orthogonale[1]) Kreisschar (O', O'', O''', ... O^n) hinzu, so ergibt sich das bekannte Bild, das in der Physik zur Erläuterung der Kraftlinien (K, K', ... K^n) und Niveauflächen (O, O', ... O^n) des elektrischen oder magnetischen Feldes entworfen wird.[2]) Die magnetischen Kraftlinien kann man bekanntlich dadurch sichtbar machen, daß man einen Stabmagneten mit einem Karton bedeckt, auf welchen man unter leichten Erschütterungen Eisenfeilspäne streut. Die Anwendung auf die Vorgänge bei der Zellteilung ist klar: zwischen den beiden Punkten P_1 und P_2 herrscht gegenüber der Umgebung irgendeine Differenz, wahrscheinlich osmotischer Natur, welche im Begriffe steht, sich auszugleichen, und dabei sichtbar werdende Strömungen erzeugt. Durch Verbindung aller Punkte gleichen osmotischen Gefälles würde man die orthogonalen Kreise O, O', ... O^n (mit immer größer werdendem Radius) (= Niveaulinien) erhalten, deren letzter, O^n, sein Zentrum im ∞ hat. Seinen sichtbaren Ausdruck kann er in einer Äquatorialplatte finden.[3]) — Die Erscheinungen lassen sich durch Herstellung des osmotischen Gefälles an nichtbelebtem Material nachahmen (*Leduc* [27]). — Gegen den Vergleich der Zellteilungsfiguren mit den Zuständen im magnetischen oder elektrischen Feld wurde eingewendet, daß es sich im letzteren Falle um zwei ungleiche Pole handle. Es läßt sich aber durch Konstruktion von Kraftlinien, wie sie etwa aus einem einzelnen Magnetpol austreten, zeigen, daß durch zwei derartige nebeneinander befindliche Figuren ähnliche Spindeln zustande kommen; durch drei entstehen die bekannten Triasterfiguren (tripolare Mitosen), wie sie bei manchen Kernteilungen (besonders in Geschwülsten) vorkommen und auch bei abnormer Befruchtung durch zwei Spermakerne beobachtet wurden. Sind a und a' (Fig. 272) zwei gleiche Pole, z. B. Stellen, die gegenüber der Umgebung eine höhere Konzentration oder eine höhere Temperatur haben[4]), dann sind die von ihnen ausgehenden Strahlen die Kraftlinien, deren zwischen beiden Polen gelegener Teil als Strahlungsspindel erscheint und gleich weit von beiden

Fig. 272.



Zwei nebeneinander liegende Pole mit einander nicht beeinflussend gedachten Kraftlinien.

---

[1]) d. h. die Kreise der ersteren unter rechtem Winkel schneidend.

[2]) Siehe z. B. *Berliner* [91], S. 369 und 454 ff.

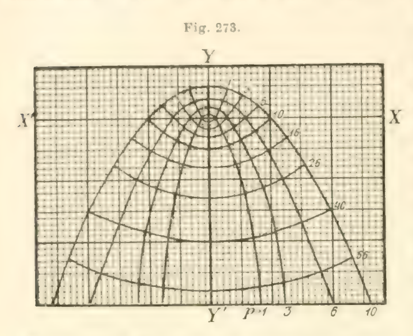
[3]) Im Raume spielen sich die besprochenen Vorgänge in Form von Kugeloberflächen ab, deren Schnitte mit der Zeichenebene Kreise bilden; die Äquatorialplatte, eine Ebene, stellt sich als Gerade (in Fig. 271, gg') dar.

[4]) Mit Eisenfeilspänen und den gleichen Polen zweier oder dreier Stabmagnete dürfte man den Versuch nicht ausführen, da infolge der abstoßenden Wirkung der Pole aufeinander zwischen ihnen keine Spindel, sondern ein leeres Feld zustande käme (siehe bei *Przibram* [46, I.] die Figuren 3 und 4 auf Tafel V).

entfernt eine Äquatorialplatte ausbilden kann. Die Niveaulinien wären die um jeden Pol als Mittelpunkt beschriebenen konzentrischen Kreise.[1])

Wie Kreisscharen, so lassen sich auch andere Kurvenscharen[2]) nebst ihren orthogonalen Trajektorien[2]) zur Klärung mancher biologischer Probleme heranziehen. *J. Sachs* machte darauf aufmerksam, daß die Bildung der Zellwände in jüngsten Pflanzenteilen nach zwei Richtungen vor sich gehe, parallel zur Organoberfläche — diese Wandrichtung nannte er periklin —, und senkrecht auf diese — antiklin. Auf dem Längsschnitte durch eine Vegetationsspitze bildet die Gesamtheit der Periklinen eine Schar konfokaler Kegelschnittslinien, für die die Antiklinen die orthogonalen Trajektorien darstellen; das erkennt man besonders leicht dann, wenn man nach dem Bilde des mikroskopischen Längsschnittes eine schematische Zeichnung des Zellwandverlaufes entwirft, indem man die Knickungen, unter denen oft Zellwände, die dem Verlauf eines bestimmten Kurvenzuges entsprechen, aneinander schließen, ausgleicht. *Sachs* [56] führte geometrische Konstruktionen verschiedener konfokaler Kurvenscharen aus, die den oben erwähnten Bedingungen entsprachen (vgl. Fig. 273), und wies die Ähnlichkeit mit wirklich in der Natur vorkommenden Bildungen nach.[3]) Das Gesetz gilt für verschiedenartige Kurven. Bei parabolischem Umriß des Längsschnittes eines Vegetationskegels bilden die Periklinen (und die Umrißlinie) eine Schar konfokaler Parabeln, die Antiklinen ebenfalls eine solche, deren Angehörige zu denen der ersteren orthogonal sind.

Fig. 273.



Geometrische Konstruktion zweier konfokaler, einander rechtwinklig schneidender Parabelscharen. Fokus: Schnittpunkt der Geraden XX' und YY'. Die Parameter (p) aller Kurven sind auf der Geraden XX' als Entfernung des Fokus vom jeweiligen Schnittpunkte des einen Kurvenastes mit XX' in der Figur direkt ablesbar (der Wert ist jeder Kurve beigesetzt). — Die nach aufwärts gerichteten Kurven sind nun soweit ausgezogen, als sie innerhalb der äußersten der gezeichneten, nach abwärts gerichteten Parabeln zu liegen kommen, wodurch die große Ähnlichkeit mit dem Längsschnitte eines Vegetationskegels einer Blütenpflanze hervortritt.

Zur Erklärung der Spongiosa-Architektur der Knochen wurde ein ähnlicher Weg eingeschlagen. Der erste, der sich mit dieser Frage be-

[1]) Lit. bei *Verworn* [63] (S. 570 ff.); siehe auch *Przibram* [46, I], S. 29—34.

[2]) Siehe Anmerkung 2 auf S. 663.

[3]) Die zitierte Abhandlung enthält noch andere Beispiele geometrischer Methoden, desgleichen eine andere Abhandlung desselben Verfassers über Zellenwachstum [57]; vgl. ferner über die Ablenkung der Markstrahlen bei *Schwendener* [61], S. 107—112.

schäftigte, *Hermann Meyer*[1]), entwarf schematische Zeichnungen des Verlaufes der Knochenbälkchen und erkannte, daß letztere zwei Systeme von einander kreuzenden Kurvenzügen bilden, für deren Verlauf er mechanische Ursachen verantwortlich machte; als er durch einen Mathematiker in eine Umrißzeichnung des oberen Femurendes „die in Betracht kommenden graphisch-statischen Zug- und Druckkurven" (*Fick* l. c.), die sogenannten Spannungstrajektorien, einzeichnen ließ, stimmten diese tatsächlich mit den vorher entworfenen schematischen Zeichnungen überein. Es handelt sich um zwei einander in der Achse des Knochens rechtwinklig schneidende Kurvenscharen.[2])

Im Anschluß an die Besprechung geometrischer Methoden wollen wir in Kürze noch einige jener Fälle erwähnen, in denen die zeichnerische Darstellung in der Ebene nicht ausreicht, um über schwierige morphologische oder mechanische Verhältnisse befriedigenden Aufschluß zu geben, und die daher Veranlassung zur Konstruktion von Modellen boten. Um die Wirkungen, welche benachbarte Anlagen von Ausgliederungen von Pflanzenachsen aufeinander ausüben, und welche die Lageverhältnisse der ausgebildeten Organe bestimmen, kennen zu lernen, hat man Kegel oder Zylinder benützt, deren Mantelflächen mit Kugeln in bestimmter Anordnung besetzt waren: Kugelsäulen.[3]) Zur Untersuchung, wie die Form der Gelenke die möglichen Bewegungsarten bedingt, sind von *R. Fick*[4]) hölzerne Modelle verwendet worden. Zur genauen Analyse der Bewegungen, welche windende Pflanzen ausführen, bildete *Schwendener* (siehe [61] S. 97) die einzelnen Stadien mit dünnen Bleiröhren nach, so daß er nach Beendigung des zu untersuchenden Vorganges die einzelnen Stadien in einer Weise überblicken konnte, wie es durch bloß gezeichnete Abbilder niemals möglich gewesen wäre. Weniger erfolgreich waren die Versuche, die Zellteilungsvorgänge durch Modelle zu erklären.[5])

Kollektivmaßlehre.[6])

Bei der unerschöpflichen Mannigfaltigkeit der Formen der organischen Natur, welche die Veranlassung bot, die Systeme des Pflanzen- und Tierreiches mit ihren Klassen und Ordnungen, Gattungen und Arten in immer

---

[1]) Siehe *R. Fick* [11], S. 9 ff.

[2]) Vgl. die kurzen Ausführungen *Disses* in der Skelettlehre (S. 21—24) von *Bardelebens* Handbuch der Anatomie (I. Bd. 1. Abt.); Literaturangaben daselbst S. 29.

[3]) Über deren Bedeutung wird von *van Iterson* ausführlich berichtet ([22] S. 77 bis 94). — Dieser Autor gibt an anderer Stelle (S. 259) eine plastische Masse an, die ihm bei der Herstellung von Modellen gute Dienste geleistet hat.

[4]) Siehe [11] S. 261 f.; Modelle anderer Art S. 306, ferner S. 234 ff.; über die Verwendbarkeit von Gipsabdrücken und Abgüssen der Gelenkflächen siehe S. 11 ff.

[5]) Siehe Anm.[1]) auf S. 594.

[6]) Grundlegendes Werk: *Fechner* [81]. Ausführliche, streng wissenschaftliche, von der Theorie ausgehende Darstellung: *Bruns* [79] („erste lehrbuchmäßige Darstellung der allgemeinen Kollektivmaßlehre"). Knappere, an Beispielen erläuterte klare Darstellung: *Czuber* [80], S. 344—384.

kleinere Unterabteilungen zu zerlegen, gelingt es selbst unter Individuen, die durch die Gemeinsamkeit aller Merkmale sich als Angehörige derselben engsten Unterabteilung erweisen, kaum jemals, zwei einander vollkommen gleiche Exemplare aufzufinden. Die Gleichheit desselben Merkmals bei verschiedenen Individuen besteht nur bis zu einem gewissen, allerdings bei Angehörigen derselben niedersten systematischen Einheit oft sehr hohem Grade. Zahlenmäßigen Bestimmungen zur Charakterisierung der Art (Unterart, Rasse) haftet deshalb immer noch etwas Individuelles an. Denn die bloße Angabe des arithmetischen Mittels, wenn auch durch Untersuchung noch so vieler Individuen festgestellt, belehrt nicht darüber, ob irgend ein Wert besonders häufig, ein anderer besonders selten oder gar nicht vorkommt, sondern erregt den Eindruck, als ob die verschiedenen Werte bei einer ungefähr gleich großen Anzahl von Individuen gefunden worden wären. Nun kann aber gerade in der Bevorzugung oder Meidung gewisser Werte oder Wertgruppen eine Gesetzmäßigkeit liegen. Es ist deshalb notwendig, nicht einfach die Mittelwerte zu bestimmen, sondern die Beobachtungsreihen in einer zur Aufdeckung von Gesetzmäßigkeiten geeigneten Weise zu verarbeiten. Die hierbei geübten Methoden, welche man als statistische zu bezeichnen pflegt, wurden zuerst von *Fechner* in zusammenhängender Darstellung zu einem Lehrgebäude unter dem Namen „Kollektivmaßlehre“ vereinigt, ein Name, der allgemein angenommen wurde, während man die Bezeichnung „Statistik“ gewöhnlich auf die zahlenmäßige Verarbeitung von Beobachtungen oder Ermittlungen über Massenerscheinungen der menschlichen Gesellschaft beschränkt. Diese Einschränkung des Begriffes erscheint, wenn sie auch sehr verbreitet ist, nicht gerechtfertigt, und es spricht nichts dagegen, den Namen Statistik (im weiteren Sinn) für jedes Problem der Kollektivmaßlehre zu verwenden.

Eine Anzahl von gleichartigen Individuen (oder Vorgängen, oder sonstigen Einzelgrößen[1]), welche ein gemeinsames Merkmal besitzen, bezüglich dessen sie verglichen werden können, bilden einen Kollektivgegenstand (K.-G.) oder eine Kollektivreihe. Die Anzahl der untersuchten Einzelgrößen, der „Glieder“ („Exemplare“), bezeichnet man als „Umfang“ des K.-G., das betrachtete Merkmal als „ordnendes Merkmal“ oder, falls es zahlenmäßig ausgedrückt wird, als „Argument“. Kann letzteres innerhalb gewisser Grenzen („Extremwerte“) jeden beliebigen Wert annehmen, wie es bei Messungen der Fall ist, so ist der K.-G. ein stetiger, können aber die Zahlenwerte — und das findet bei Zählungen statt — nicht jeden beliebigen Wert, sondern nur den ganzer, positiver Zahlen annehmen, dann ist der K.-G. unstetig. Manche Merkmale, wie etwa die Farbe, lassen sich nicht ohneweiters zahlenmäßig ausdrücken, sie gehören aber doch einem stetigen K.-G. an, da sie in entsprechender Anordnung, wie die Reihe der natürlichen Zahlen mit Hilfe der Dezimalzahlen, durch ihre

[1]) Zum Beispiel auch die bei häufiger Vornahme derselben Messung auftretenden Beobachtungsfehler, oder meteorologische Erscheinungen, oder psychische Phänomene.

„Nuancen“ lückenlos ineinander übergehen. In anderen Fällen, wenn man z. B. Menschen bezüglich ihrer geistigen Befähigung miteinander vergleichen will, besteht zwar auch eine ähnliche Nuancierung, sie ist aber weniger augenfällig und man muß, um die verschiedenen Grade quantitativ anordnen zu können, ihnen schätzungsweise nach gewissen Grundsätzen Zahlenbezeichnungen zuteilen. Zu erwähnen wäre noch das Vorkommen von ordnenden Merkmalen, die nicht durch quantitative Unterschiede gebildet werden, sondern durch solche der verschiedenen Anordnung von Teilen im Raume, oder verschiedener morphologischer Ausbildung, so daß ihnen der Zahlencharakter vollkommen mangelt, und auch auf keine indirekte Weise beigelegt werden kann, wie etwa Verzweigungstypen von Blutgefäßstämmen, Lagebeziehungen, die sich bloß durch ihre Symmetrieverhältnisse unterscheiden, die primären Sexualcharaktere u. dgl. Derartige Kollektivgegenstände, deren Gliedern man nicht ohneweiteres Argumentwerte beilegen kann, lassen sich durch eine später zu beschreibende Umformung (siehe S. 600) ebenso behandeln wie alle übrigen.

Die Verarbeitung einer Beobachtungs- oder Untersuchungsreihe beginnt mit der Aufstellung der Urliste. In dieser sind die Argumentwerte in der Reihenfolge, in der sie gefunden wurden, verzeichnet (Tabelle I, Kolonne I und II); ihr pflegt keine besondere Bedeutung zuzukommen, weshalb sie von den Autoren meist nicht mitgeteilt wird. Aus ihr wird die primäre Verteilungstafel gebildet, indem man die Argumente (x) nach ihrer Größe ordnet, jeden Wert aber nur einmal aufschreibt und die Anzahl (y) der Exemplare, bei denen er vertreten ist (Wert der „Verteilungsfunktion“), beifügt, was bei unstetigem K.-G. ohne weiteres gelingt, bei stetigem aber eine um so längere und unübersichtlichere Tabelle gibt, je kleiner man die Einheit, nach der das Argument gemessen wird, annimmt, je kleiner somit die Anzahl — sie kann auch 0 sein — der auf jeden Argumentwert entfallenden Individuenzahl ist. Man wird deshalb die Einteilung nicht nach den kleinsten meßbaren Einheiten vornehmen, sondern nach höheren, auf welche man dann die Bruchteile der gewählten

Tab. I

I	II	III	IV
1	11	−	F
2	12	−	F
3	10	−	F
4	12	−	W
5	17	+	F
6	17	−	F
7	18	−	F
8	17	−	F
9	16	−	W
10	11	−	F
11	11	−	F
12	11	−	W
13	15	+	F
14	17	−	F
15	16	+	W
16	13	−	F
17	13	−	W
18	16	+	F
19	16	−	W
20	12	−	F
21	13	−	F
22	12	−	F
23	12	−	F
24	11	−	W
25	14	−	W
26	10	−	W
27	14	+	F
28	14	−	F
29	14	+	W
30	13	−	F
31	11	−	F
32	13	−	F
33	12	−	W
34	14	+	W
35	11	−	
			22 12

Tab. I. Urliste.

Tab. I—IV. Durchmesser des mittleren Leitbündels der Fruchtschuppe von Pinus montana (Kolumne I und II der Tab. I entnommen aus *M. Sorko*, Vergleichend anatomische Untersuchung einer interglazialen Konifere. Öst. bot. Zeitschr. 1909.[1])

[1]) Längeneinheit der Kolumne II ist das Intervall des verwendeten Okularmikrometers, da Verfasser für seine Zwecke mit relativen Maßangaben ausreicht.

Einheit abrundet, also etwa bei einer Messung in Zentimetern die Bruchteile, wenn sie kleiner als $^1/_2$ *cm* sind, wegläßt, wenn sie größer sind, auf ein Ganzes ergänzt; als x *cm* lang gelten dann alle Individuen, deren in Zentimetern angegebene Länge zwischen $x - \frac{1}{2}$ und $x + \frac{1}{2}$ liegt. Die Zahlen $x \pm \frac{1}{2}$ werden als Wechselpunkte bezeichnet, die Zahlen x, welche alle zwischen $x - \frac{1}{2}$ und $x + \frac{1}{2}$ liegenden Werte vertreten, als abgerundete Argumente. Auf diese Weise hat man zum Zwecke der weiteren Verarbeitung die stetige Kollektivreihe auf die Form einer unstetigen gebracht.

Die primäre Verteilungstafel besteht aus zwei Kolumnen: die erste enthält alle x-Werte, von denen jeder von dem unmittelbar vor und nach ihm stehenden um dieselbe Differenz verschieden ist, die zweite die jeweilige Anzahl (y) aller Individuen, deren Argumente von den den betreffenden x-Werten vorhergehenden und nachfolgenden Wechselpunkten eingeschlossen werden (siehe Tabelle II). Bei y-Werten, die genau auf

Tab. II		Tab. IIa		Tab. IIb		Tab. IIc	
x	y	v	vy	r	$y \cdot \lvert r \rvert$	r^2	yr^2
10	2	− 4	− 8	− 3·4	6·8	11·56	23·12
11	7	− 3	− 21	− 2·4	16·8	7·76	54·32
12	6	− 2	− 12	− 1·4	8·4	1·96	11·76
13	5	− 1	− 5	− 0·4	2·0	0·16	0·80
14	5	0	0	+ 0·6	3·0	0·36	1·80
15	1	+ 1	1	+ 1·6	1·6	2·56	2·56
16	4	+ 2	8	+ 2·6	10·4	6·76	27·04
17	4	+ 3	12	+ 3·6	14·4	12·96	51·84
18	1	+ 4	4	+ 4·6	4·6	21·16	21·16
$[y] = 35$			− 46	$[y \cdot \lvert r \rvert] = 68·0$		$[yr^2] = 204·40$	
			+ 25				
		$[vy] = -21$					

Tab. II. Primäre Verteilungstafel. Wechselpunkte sind $10^1/_2$, $11^1/_2$, $12^1/_2$, ...

Tab. IIa. Berechnung des Argumentdurchschnittes M (mit Benützung des vorläufig angenommenen Mittelwertes N = 14).

$$M = N + \frac{[vy]}{[y]} = 14 + \frac{-21}{35} = 14 - 0·6 = 13·4$$

Tab. IIb und c. Berechnung der durchschnittlichen Abweichung r_d und der **mittleren Abweichung (Streuung) r_m aus den Abweichungen v der jeweiligen Argumentwerte vom Argumentdurchschnitt.**

$$r_d = \frac{[y\,r]}{[y]} = \frac{68}{35} = 1·9$$

$$r_m = \sqrt{\frac{[y\,r^2]}{[y]}} = \sqrt{\frac{204·40}{35}} = \sqrt{5·84} = \pm 2·4$$

einen Wechselpunkt fallen, ist es gleichgültig, ob man sie dem vorhergehenden oder dem nachfolgenden x-Werte zuteilt, nur muß man konse-

quent sein und es innerhalb derselben Untersuchungsreihe immer nach derselben Richtung tun. Aus der Tabelle zu erkennen, welchem Argumentwerte die größte, welchem die kleinste Gliederanzahl zukommt, wo bei den stets steigenden x-Werten die y-Werte ebenfalls steigen und wo sie fallen und was für eine Gesetzmäßigkeit darin sich etwa ausprägt, ist etwas schwierig. Mit einem Blicke dagegen wird die Verteilung der y-Werte übersehbar durch die graphische Darstellung: die abgerundeten Argumente werden als Abszissen (x) aufgetragen und in deren in gleichen Intervallen aufeinanderfolgenden Endpunkten Normale errichtet, auf welchen, von der Abszissenachse an, die jeweils entsprechenden absoluten Häufigkeiten der Exemplare — die Werte der Verteilungsfunktion, die Ordinaten (y) — eingezeichnet werden. Durch Verbindung der Ordinatenendpunkte erhält man die Häufigkeits- oder Verteilungskurve.

Hat man die Wechselpunkte zu nahe beisammen gewählt, dann wird die Tabelle unübersichtlich lang und die Verteilungskurve wird durch stärkere Unregelmäßigkeiten sowie durch das häufigere Vorkommen von leeren Argumenten — Werten, die unter den untersuchten Exemplaren nicht vertreten waren, also x-Werte, deren zugehörige $y = 0$ sind — in einer die Gesetzmäßigkeit verschleiernden Weise entstellt. In diesem Falle ersetzt man die primäre durch die reduzierte Verteilungstafel: die aufeinanderfolgenden Argumentwerte werden paarweise durch Bildung des arithmetischen Mittels und die dazugehörigen Exemplaranzahlen durch Summierung zusammengefaßt. An Stelle der Werte $x_1, x_2, x_3, \ldots\ldots x_n$ und $y_1, y_2, y_3, \ldots\ldots y_n$ der primären Verteilungstafel treten die neuen abgerundeten Argumente $\frac{x_1 + x_2}{2}, \frac{x_3 + x_4}{2}, \ldots\ldots$ und die absoluten Häufigkeiten $(y_1 + y_2), (y_3 + y_4), \ldots\ldots$ (siehe Tabelle III). — Die durch

Tab. III

x'	y'
$10^1/_2$	9
$12^1/_2$	11
$14^1/_2$	6
$16^1/_2$	8
$18^1/_2$	1
	35

Tab. III. Reduzierte Verteilungstafel.

x', y': Die neuen abgerundeten Argumente und ihre absoluten Häufigkeiten.

Wechselpunkte sind: $9^1/_2, 11^1/_2, 13^1/_2, \ldots\ldots$; gegenüber der Tab. II ist jeder zweite Wechselpunkt „einfach ausgelöscht“ (*Bruns*).[1]

die Wechselpunkte getrennten Teilstrecken der primären Verteilungstafel lassen sich gegebenenfalls anstatt paarweise auch in Gruppen zu 3, 4, ... n Teilstrecken zusammenlegen, wobei n eine ziemlich große Zahl sein kann; hierbei ist die Wahl der Wechselpunkte freigestellt, da man bei der Zusammenlegung einer größeren Anzahl von Teilstrecken an beliebiger Stelle damit beginnen kann. *Bruns* empfiehlt (S. 213), die Wechselpunkte so anzulegen, daß der dem unteren Extrem unmittelbar vorher-

[1]) Der vorgelegte K.-G. bedarf wegen der Kleinheit seines Ausbreitungsgebietes der Aufstellung einer reduzierten Verteilungstafel nicht; nur deshalb, weil seine Urliste bekannt war, wurde er auch hierfür als Beispiel beibehalten.

gehende von diesem ebenso weit entfernt ist als der unmittelbar auf das obere folgende von diesem.

Eine andere Methode zur Darstellung des Abhängigkeitsverhältnisses zwischen den Argumentwerten und den Häufigkeiten der Exemplare ist das Summenverfahren. In seiner einfachsten Form erhält man die Summen-

Tab. IV

x	$\sum_{1}^{i} y$
10	2
11	9
12	15
13	20
14	25
15	26
16	30
17	34
18	35

Tab. IV. Summentafel.

In der mit $\sum_{1}^{i} y$ bezeichneten Kolumne steht bei jedem Argument x_i die Summe aller y-Werte, die zu den Argumenten $x_1, x_2, \ldots\ldots x_i$ gehören. Der dem oberen Extrem von x entsprechende y-Summenwert ist infolgedessen gleich dem Umfang des K.-G.

tafel aus der Verteilungstafel durch Addition jedes Argumentes zur Summe aller vorhergehenden: den Argumentwerten $x_1, x_2, x_3, \ldots\ldots x_n$ ordnet man die Summenwerte $y_1, y_1 + y_2, y_1 + y_2 + y_3, \ldots\ldots, y_1 + \ldots\ldots + y_n$ zu (siehe Tabelle IV). Aus einer vorgelegten Summentafel läßt sich leicht die Verteilungstafel herstellen, indem von jedem Summenwert $\sum_{1}^{i} y$ der vorhergehende $\sum_{1}^{i-1} y$ subtrahiert wird, da man dadurch den dem Argument x_i entsprechenden Häufigkeitswert y_i erhält.

Bei Kollektivreihen, deren Glieder sich durch ordnende Merkmale ohne Zahlencharakter unterscheiden, begnügt man sich oft mit der bloßen Angabe der relativen Häufigkeit, in der die einzelnen Exemplartypen unter der Gesamtzahl der untersuchten Individuen vertreten waren. Man kann aber auch über die Verteilung der Typen Aufschluß erhalten, wenn man die Urliste in gleich große Gruppen teilt und die Anzahl der in jeder derselben vorkommenden Individuen eines bestimmten Typus als Argument eines unstetigen K.-G. ansieht, dessen Glieder durch die Gruppen gebildet werden. Sei z. B. die Verteilung der Geburten männlicher Individuen zu ermitteln, so würde man die Gesamtzahl der beobachteten Geburten in Gruppen etwa zu je 100 einteilen. Als Argument ist dann jede ganze Zahl zwischen 0 und 100 (die beiden genannten Werte eingeschlossen) möglich, und man würde bei jedem der x-Werte 0, 1, 2, ... 99, 100 als y-Wert zu notieren haben, wie viel Hundertergruppen die genannte Anzahl männlicher Individuen aufwiesen.

Von den zahlreichen Elementen oder Bestimmungsstücken, die *Fechner* zur Charakterisierung eines K.-G. annahm, wie Umfang und Extremwerte, ist am wichtigsten der Argumentdurchschnitt. Man berechnet ihn als Mittel (M) der Argumentwerte (x) unter Berücksichtigung des durch die jeweilige Exemplaranzahl (y) gegebenen Gewichts. Es wird also die Summe

der Produkte aus jedem x mit dem zugehörigen y durch den Umfang der Reihe ($U = |y|$) dividiert: $M = \frac{|xy|}{|y|}$; zur Erleichterung der Rechnung kann man das auf S. 575, Anm. 4), erwähnte Verfahren der Wahl eines vorläufigen annähernden Mittelwertes (N) benützen und aus den Abweichungen (v) der einzelnen Häufigkeitszahlen (y) das Mittel $\left(\frac{|vy|}{|y|}\right)$ bilden. Der Argumentdurchschnitt ist dann: $M = N + \frac{|vy|}{|y|}$ (Beispiel siehe Tabelle IIa). Entsprechend der bei der Fehlerausgleichung geübten Bestimmung des durchschnittlichen und des mittleren Fehlers läßt sich die durchschnittliche und die mittlere Abweichung (e_d und e_m) der Argumentwerte vom Argumentdurchschnitt bestimmen: $e_d = \frac{|y \cdot e|}{|y|}$ und $e_m = \sqrt{\frac{|ye^2|}{|y|}}$ (siehe Tabelle IIb und c). Die mittlere Abweichung, nach *Bruns* Streuung genannt, bildet ein Maß für die Ausbreitung des K.-G. Die vorgeführte elementare Berechnung des Argumentdurchschnittes und besonders der Streuung ist bei Reihen von größerem Umfang langwierig und mühsam. *Bruns* hat Formeln abgeleitet, mit deren Hilfe sich die Rechnungen bequemer und, da auf das Summenverfahren zurückgehend, mit vorwiegender Anwendung von Additionsprozessen ausführen lassen.

Von den übrigen Bestimmungsstücken eines Kollektivgegenstandes sind noch der Zentralwert und der dichteste Wert von Interesse. Der dichteste Wert (oder das Dichtigkeitsmittel) ist am leichtesten aus der Verteilungskurve ablesbar: es ist der Argumentwert, dem der größte Ordinatenwert zukommt. Der Zentralwert ist aus der Summentafel (oder der Summenkurve) zu entnehmen, er ist jener Argumentwert, für den die Summenfunktion gleich dem halben Umfang des Kollektivgegenstandes ist, die Anzahl der vor ihm liegenden Glieder ist gleich der der ihm nachfolgenden.[1]

Schwanken die Argumentwerte innerhalb sehr weiter Grenzen, so daß das Intervall der Wechselpunkte, welches man doch immer viel kleiner als die kleinsten Argumentwerte wählt, im Gebiete der höheren Argumentwerte im Verhältnis zu deren Größe so klein ist, daß daselbst in jedem Intervall nur ganz unbedeutende Zuwächse zustande kommen, dann ist der vorgelegte K.-G. der gewöhnlichen (nach *Fechner* „arithmetischen") Behandlung unzugänglich. Denn in der Region der höheren Werte würde die primäre Verteilungstafel eine Reduktion verlangen, welche man aber nicht in entsprechender Weise vornehmen kann, da bei einer Zusammen-

---

[1]) In unserem Beispiel ist der dichteste Wert $x = 11$ (siehe Tabelle II), der Zentralwert liegt bei 13, da $\frac{|y|}{2} = \frac{35}{2} = 17{,}5$ ist, und dieser Wert der Summenfunktion zwischen den $\sum\limits_{1}^{i} y$-Werten 15 und 20 der Summentafel (siehe Tabelle IV) liegt, zu deren letzterem der Argumentwert 13 gehört.

legung von genügend vielen Teilstrecken die Wechselpunkte nun so weit voneinander entfernt wären, daß ihre Intervalle größer wären als die x-Werte der unteren Teile der primären Tafel. Für derartige Fälle schlug *Fechner* die „logarithmische" Behandlung vor: als Argumente sollen nicht die abgerundeten Maßzahlen des ordnenden Merkmals selbst, sondern ihre Logarithmen dienen. Sind z. B. die beiden Extreme des K.-G. 15 und 550, so läßt sich keine Größe als Wechselpunktintervall wählen, welche eine in allen Teilen befriedigende Tabelle ergäbe: denn notwendigerweise sind den hochwertigen Teilen der Tabelle entsprechende Intervalle so groß, daß bei ihrer Anwendung auch auf das Gebiet der niederen Argumente Schwankungen von einigen Einheiten, welche aber daselbst, wegen der Kleinheit der Argumente, bedeutungsvoll sein können, vollkommen unkenntlich werden. Führt man aber an Stelle der gefundenen Maßzahlen der Exemplare deren Logarithmen als neue Argumente ein (siehe Tabelle V),

Tab. V

x	log x	x	log x
15	1·1761	.	.
16	1·2041	.	.
17	1·2304	.	.
.	.	548	2·7388
.	.	549	2·7396
.	.	550	2·7404

Tab. V. Anfang und Ende einer Tafel der Logarithmen von Argumenten, die sich über ein großes Gebiet ausbreiten.
Teilstreckenlänge: 0·0001
Wechselpunkte: 1·17605, 1·17615, ... , 2·74035, 2·74045
Mitte der äußersten Wechselpunkte der Reihe:

$$\frac{1·17605 + 2·74045}{2} = 1·95825;$$

Entfernung derselben von jedem der beiden äußersten Wechselpunkte 0·78220.

(Reduktion der logarithmischen Tafel siehe folgende Tabelle.)

Tab. VI

log x'	x'	log x'	x'
1·14825	14·07	.	.
1·17825	15·08	.	.
1·20825	16·15	.	.
1·23825	17·31	2·67825	476·7
.	.	2·70825	510·8
.	.	2·73825	547·3
.	.	2·76825	586·5

Tab. VI. Tafel der äquidistanten logarithmischen Wechselpunkte; Teilstreckenlänge durch Reduktion der Tab. V auf 0·03 gebracht (also je 300 der ursprünglichen Teilstrecken zusammengefaßt); von der Mitte der ursprünglichen äußersten Wechselpunkte, 1·95825, sind 27 Teilstrecken à 0·03 (also Gesamtlänge 0·81) nach beiden Seiten notwendig, um die ursprünglichen Extreme eben zu überschreiten (1·95825 − 0·81 = 1·14825 und 1·95825 + 0·81 = 2·76825).

Nach der Kolumne der x', deren Intervalle nun nicht gleich sind, wird die Verteilungstafel angefertigt, indem aus der Urliste die Anzahl der in das Intervall je zweier aufeinanderfolgender x'-Werte fallenden Exemplare bestimmt sind.

so entsprechen den logarithmischen äquidistanten Wechselpunkten Numeri, deren Distanzen nicht gleich bleiben, sondern mit dem Werte der Logarithmen steigen (siehe Tabelle VI).[1] — Eine ähnliche Methode schlug *R. v. Lendenfeld* vor [28], die er zum Unterschiede von der gewöhnlichen, der „absoluten", die „relative" nannte. Indem er von der Voraus-

[1] Einwendungen gegen diese „auf den ersten Anblick sehr plausibel" aussehende Methode siehe *Bruns* § 216.

setzung ausging, daß bei der Ausbreitung der Argumentwerte über ein sehr großes Gebiet sich nur dann eine richtige Anschauung von der Verteilung gewinnen lasse, wenn das Verhältnis je zweier aufeinanderfolgender abgerundeter Argumentwerte in allen Teilen der Verteilungstafel dasselbe ist, ließ er sie — oder vielmehr die Wechselpunkte — in geometrischer Progression steigen (a^0, a^1, a^2, ... a^n), während sie bei der absoluten Methode eine arithmetische Progression bilden.[1] Besonders zweckmäßig ist es, wenn jeder Wechselpunkt den vorhergehenden um 10% übertrifft, weshalb *v. Lendenfeld* als Basis der geometrischen Progression 1·1 empfahl, bei welcher Zahl die genannte Forderung erfüllt ist.[2] In graphischer Darstellung sind die aufeinanderfolgenden Argumentwerte in gleichen Abständen aufzutragen und mit der Bezeichnung des Intervalls, das sie jeweils vertreten, zu versehen:

w_n	$1{\cdot}1^n$ bis $1{\cdot}1^{n+1}$	w_{n+1}	$1{\cdot}1^{n+1}$ bis $1{\cdot}1^{n+2}$	w_{n+2}	$1{\cdot}1^{n+2}$ bis $1{\cdot}1^{n+3}$	w_{n+3}

(. . . . . w_n, w_{n+1} . . . . . äquidistante Wechselpunkte.)

Die Ähnlichkeit zwischen dieser Methode und der *Fechner*schen liegt auf der Hand: *Fechner* ordnet die Argumente der Urliste arithmetisch, logarithmiert sie hernach und setzt in der Reihe der Logarithmen durch entsprechende Wahl des Intervalles die äquidistanten Wechselpunkte fest, muß aber zu jedem Wechselpunktlogarithmus den Numerus aufsuchen und nun zwischen diese neuen Wechselpunkte das Material der Urliste einordnen.[3] Ist der unterste logarithmische Wechselpunkt m, das Wechselpunktintervall $\varkappa$, so ist die Reihe der Wechselpunkte m, $m + \varkappa$, $m + 2\varkappa$, $m + 3\varkappa$ . . . . . und die dazugehörigen Numeri 10^m, $10^{m+\varkappa}$, $10^{m+2\varkappa}$, $10^{m+3\varkappa}$ . . . . .; den äquidistant, also in einer arithmetischen Reihe fortschreitenden Wechselpunkten entsprechen somit Numeri, die in geometrischer Reihe steigen, und nach diesen wird die Verteilungstafel angelegt. *Lendenfeld* dagegen hat die wirklich durch Messung erhobenen Längen in einer geometrischen Reihe angeordnet, indem er Potenzen von 1·1 als Wechselpunkte annimmt: $1{\cdot}1^n$, $1{\cdot}1^{n+1}$, $1{\cdot}1^{n+2}$ . . . . .; die Potenzexponenten bilden auch hier eine arithmetische Reihe, und würde man logarithmieren, so erhielte man die Reihe

$$n \log 1{\cdot}1, \ (n+1) \log 1{\cdot}1, \ (n+2) \log 1{\cdot}1 \ldots\ldots$$

---

[1] Vgl. die ersten Kolumnen der Tabellen II, III, VI: arithmetische Progressionen, deren unmittelbar aufeinanderfolgende Glieder um 1, bzw. 2 und 0·03 verschieden sind.

[2] Denn aus der Forderung $a^n + \frac{a^n}{10} = a^{n+1}$ folgt $11a^n = 10a^{n+1}$ und $\frac{11}{10} = a$.

[3] Zweckmäßig wird hierbei *(Bruns)* zuerst die Summentafel (aus der sich ja durch Subtraktion jedes Ordinatenwertes vom vorhergehenden die primäre Verteilungstafel ergibt) aufgestellt, indem man für jeden der neuen Wechselpunkte in der Urliste abzählt, wie viel Exemplare v o r ihm vorkommen.

ganz analog den Wechselpunktlogarithmen *Fechners*:

$$m \log 10,\ (m+z) \log 10,\ (m+2z) \log 10,$$

einer Reihe, die wegen log 10 = 1 mit der auf voriger Seite, Zeile 11 v. u., gegebenen identisch ist.

Während die Urliste gewöhnlich keine Bedeutung hat und bloß das Material zur Aufstellung der primären Verteilungstafel liefert, läßt sich in Fällen, in denen die Exemplare in der Reihenfolge, in der sie zur Beobachtung kamen, durch eine zeitliche oder räumliche Beziehung verknüpft sind, erkennen, ob die Schwankungen der Argumentwerte in der Urliste rein zufällig sind oder von der zeitlichen oder räumlichen Lage beeinflußt werden. *Fechner* bezeichnet zu diesem Zwecke jedes Exemplar, je nachdem ob seine Maßzahl ober- oder unterhalb des Argumentdurchschnittes liegt, mit + bzw. — und untersucht in der Reihenfolge, in der die Exemplare zur Beobachtung kamen, wie oft gleiche Vorzeichen und wie oft ungleiche unmittelbar aufeinander folgen; bei annähernd gleich viel Zeichenfolgen (F) und Zeichenwechseln (W) ist die Anordnung der Individuen als rein zufällig anzusehen, anderntalls besteht eine gewisse Gesetzmäßigkeit. In unserer Tabelle I ist in Kolonne III und IV die besprochene Operation durchgeführt, die Anzahl der Zeichenwechsel und -folgen ist durchaus nicht gleich, obwohl man glauben könnte, daß die Objekte in zufälliger Anordnung gemessen wurden. Bedenkt man aber, daß die Fruchtschuppen jedes Zapfens zueinander in einer gesetzmäßigen räumlichen Beziehung — Orientierung zu Basis und Spitze des Zapfens — stehen, welche nicht ohne Einfluß auf ihre Größenverhältnisse sein dürfte, und daß der Untersucher bei der Messung der demselben Zapfen angehörigen Fruchtschuppen unwillkürlich im großen und ganzen wohl in einer der natürlichen Anordnung entsprechenden Reihenfolge vorging — Verfasser gibt darüber, weil für seine Zwecke gleichgültig, nichts an —, so ist es klar, daß die Urliste außer den unregelmäßigen, zufälligen, auch gesetzmäßige Schwankungen enthält, durch welche die Ungleichheit der Wechsel und Folgen bedingt ist. Ein Beispiel für die Beeinflussung der Argumentschwankungen

Tab. VII

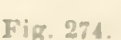
	♂	M = 26·8	♀	M = 25·8
I	32	+	28	+
II	42	+	31	+
III	37	+	41	+
IV	41	+	34	+
V	32	+	40	+
VI	23	—	18	—
VII	14	—	17	—
VIII	15	—	17	—
IX	10	—	12	—
X	15	—	16	—
XI	39	+	33	+
XII	21		23	

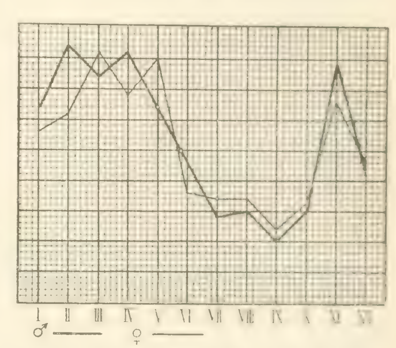
Tab. VII. Anzahl der Todesfälle an akuter Bronchitis während der einzelnen Monate (I—XII) eines Jahres in Wien.[1])

Die Tabelle besteht aus zwei Urlisten, in denen die einzelnen Monate die Glieder, die Anzahl der männlichen, bzw. weiblichen Todesfälle die Argumente bildet.

[1]) Statist. Jahrbuch d. Stadt Wien f. d. Jahr 1910, S. 84.

durch die zeitliche Anordnung gibt Tabelle VII: die Zeichenfolgen sind viel zahlreicher als die Wechsel und bilden zwei Gruppen, da die Argumente vom I.—V. Monat über, vom VI.—X. unter dem Durchschnitte liegen (vgl. die Kurven zur Tabelle VII, Fig. 274); die Deutung ist einfach: es handelt sich um die Mortalität an einer akuten Infektionskrankheit; die hohen Argumentwerte, d. h. die zahlreicheren Todesfälle kommen in der rauhen Jahreszeit vor. Die Schädlichkeit, die zur Erkrankung führt, wirkt auf beide Geschlechter in gleicher Weise ein (vgl. den übereinstimmenden Verlauf beider Kurven).





Graphische Darstellung zur Tabelle VII

Das mathematische Ziel der Kollektivmaßlehre liegt darin, sich nicht mit der Angabe der Mittelwerte, Abweichungen, Extremwerte u. dgl. zu begnügen, sondern die Abhängigkeit der y-Werte von den x-Werten, wie sie sich in der Verteilungs- und der Summenkurve ausprägt, durch eine Formel — allgemein ausgedrückt $y = f(x)$ — wiederzugeben. Wie diese Funktion beschaffen ist — *Fechner* dachte ursprünglich an dasselbe Abhängigkeitsgesetz, nach dem die Beobachtungsfehler nach dem *Gauß*schen Fehlergesetz verteilt sind — mußte für jeden K.-G. nach Aufstellung zahlreicher Reihen festgestellt werden und die Richtigkeit der angenommenen Formel durch Übereinstimmung vorher berechneter y-Werte mit den zugehörigen x-Werten — innerhalb der Grenzen der (unausgeglichene Zufälligkeiten darstellenden) unvermeidlichen Abweichungen — mit den empirisch gefundenen Resultaten bewiesen werden. Genaue Regeln für die Ausführung derartiger Berechnungen und Tabellen zur Erleichterung hat *Bruns* angegeben. Unausgeglichene Zufälligkeiten treten im allgemeinen umso störender auf, je geringer der Umfang eines K.-G. ist. Trotzdem ist es gelungen, auch für kleine Reihen Formeln aufzustellen, welche sehr gut mit den Ergebnissen der Wirklichkeit übereinstimmen (*Bortkewitsch* [82]).

ZWEITER TEIL.

Spezielle biologische Probleme in mathematischer Betrachtung.

1. Morphologie und Biomechanik.

Zur zahlenmäßigen Bestimmung der Gestalt von Organismen und ihrer Teile sind Längenmessungen, meist nach mehreren Dimensionen, er-

forderlich, mittelst Meßbandes (wofür bei kleinen Organismen ein Streifen Millimeterpapier verwendet werden kann), Maßstabes oder Meßzirkels. An deren Stelle tritt bei mikroskopischen Objekten das Okularmikrometer. Da die absoluten Werte der Teilungsintervalle des letzteren für jedes Vergrößerungssystem besonders festgestellt werden müssen, kann es manchmal zweckmäßig sein, den wiederholt benützten [1]) Weg einzuschlagen, die Objekte mittelst des *Abbe*schen Zeichenapparates zu skizzieren und mit einem unter denselben Verhältnissen durch Zeichnung der Einteilung des Objektmikrometers hergestellten Maßstabes, dessen Intervalle von $^1/_{100}$ *mm* man auf der vergrößerten Zeichnung leicht weiter einteilen kann — bei genügend starker Vergrößerung bis auf solche, die 1 μ entsprechen — direkt auszumessen; hierbei müssen die Objektträger die Dicke des Objektmikrometers haben. Genauer und, besonders wenn zahlreiche Messungen unmittelbar hintereinander vorgenommen werden sollen, vorteilhaft ist die mikrophotographische Aufnahme der Objekte und unter denselben Umständen des Objektmikrometers und die Ausmessung der Negative.[2]) Ein anderes Verfahren zur sehr genauen Ausführung zahlreicher aufeinander folgender Messungen mikroskopischer Objekte besteht in der Ausmessung der in geeigneter Weise durch Mikroprojektion auf einem Schirm entworfenen außerordentlich stark vergrößerten Bilder (*R. v. Lendenfeld* [28]). Die Dicke mikroskopischer Objekte läßt sich durch die Mikrometerschraube bestimmen, indem man auf die obere und dann auf die untere Fläche des Objektes einstellt.[3]) Die Kenntnis der Maße des Objektes nach den drei Dimensionen des Raumes ermöglicht die annähernde, mehr oder weniger genaue Bestimmung des Volumens, falls es sich um einen Körper handelt, der in genügendem Grade einem bestimmten geometrischen Gebilde gleicht. Das Volumen von Paramaecien wurde von *H. Rautmann* [52] unter der Annahme, daß sie die Form von Rotationsellipsoiden mit der großen Halbachse a und den beiden kleinen Halbachsen b haben, nach der Formel $V = \frac{4 a b^2 \pi}{3}$ bestimmt. Bei Organismen mit wesentlich verschiedenen Maßen nach allen drei Dimensionen könnte man die Formel des dreiachsigen Ellipsoides $V = \frac{4 a b c \pi}{3}$ anwenden. Genauere Resultate als die direkte Messung ergibt, wenn man über genügendes, von fremden Bestandteilen freies Material verfügt, die Volumbestimmung mittelst des Hämatokriten [4]): Die in einem genau graduierten Röhrchen bis zur Konstanz des Volumens zentrifugierten Organismen werden gezählt, indem man sie in einer nicht zu großen Menge Wasser durch Aufschütteln gleich-

[1]) Zuerst ist wohl von *Schwendener* [59] für derartige Zwecke das Zeichenprisma angewendet worden.

[2]) Siehe *Kaiserlings* Artikel „Mikrometer und Mikrometrie" in der Enzyklopädie der mikroskopischen Technik (2. Aufl., Urban & Schwarzenberg, 1910).

[3]) Siehe *Kaiserling*, l. c. S. 121.

[4]) Genaue Besprechung des Instrumentes bei *Koeppe* [24], S. 35 ff.

mäßig verteilt, so daß eine schwach getrübte Suspension, deren Volumen man genau abliest, entsteht, von der mit einer genauen Pipette ein kleines Volumen, z. B. $\frac{1}{2}$ *cm*³, auf einen Objektträger gebracht und die Zahl der Zellen unter dem Mikroskope direkt bestimmt wird. Zur Erleichterung der Zählung bedeckt man den Tropfen mit einem zweiten Objektträger, der eine beliebige, wenn auch etwas unregelmäßige Quadrateinteilung trägt („improvisierte Blutkörperchen-Zählvorrichtung" nach *Pütter* [50], S. 12). Da man aus der gefundenen Zahl n die Anzahl N, die in der Suspension vorhanden war, leicht findet und das Gesamtvolumen der Organismen (Zentrifugier-Bodensatz), das man als |v| bezeichnen kann, gleich dem Produkte aus der Größe v und der Anzahl N der Individuen, also $N \cdot v$ ist, ergibt sich für das Volumen des einzelnen Exemplars: $v = \frac{|v|}{N}$.

Diese Methode gibt nur dann das absolute Volumen der Körperchen genau an, wenn jedes allseitig an die Nachbarn anschließt, während in der Tat zwischen ihnen kleine, von Flüssigkeit erfüllte Lücken übrig bleiben; die Gesamtmasse nimmt einen größeren Raum des Meßröhrchens ein, als der Summe der Teilvolumina entspricht (vgl. bei *Köppe* l. c. S. 38).

Die Bestimmung der Oberfläche bietet keine Schwierigkeit, wenn es sich um ein Gebilde handelt, das mit genügender Annäherung einem nach den Formeln der Stereometrie berechenbaren Körper vergleichbar ist. Für die Ausmessung der Oberfläche stark gegliederter Körper, wie des menschlichen, gibt *K. Meeh* [35] einige Methoden an, von denen er folgende für die beste hält: die ganze Körperoberfläche wird durch Auftragen von Farbstoffstrichen in möglichst geradlinig begrenzte Bezirke eingeteilt und deren Umrisse auf transparentes Papier durchgepaust, auf welchem nun durch weiteres Einteilen der Figuren in lauter Dreiecke eine direkte Ausmessung und Berechnung der letzteren und durch Summierung der Flächeninhalte der Betrag der Gesamtoberfläche erhalten wird. Zwischen Oberfläche und Kubikinhalt verschiedener Menschen — und ebenso verschiedener Individuen anderer gleichartiger Organismen (wie auch verschiedener einander geometrisch ähnlicher Körper überhaupt) — besteht die Beziehung $\sqrt{O} : \sqrt{O'} = \sqrt[3]{V} : \sqrt[3]{V'}$ oder $O : O' = V^{2/3} : V'^{2/3}$, woraus $\frac{O}{V^{2/3}} = \frac{O'}{V'^{2/3}}$, also die Konstanz des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen folgt. In entsprechender Weise ist auch das Verhältnis der Oberfläche zum Gewichte p konstant: $\frac{O}{p^{2/3}} = k$ und $O = k \cdot p^{2/3}$. Als Wert der Konstante wurde für den Menschen $k \sim 12{\cdot}3$ (genauer $12{\cdot}3123$) gefunden. Wird O in Kubikzentimetern und p in Grammen ausgedrückt, so ergibt sich für einen 60 *kg* schweren Menschen: $O = 12{\cdot}3123 \times 60000^{2/3} = 12{\cdot}3123 \times 1532{\cdot}6 = 18870$ *cm*².

Um den Flächeninhalt einer unregelmäßig begrenzten ebenen Figur, z. B. eines Organdurchschnittes, zu bestimmen, ist es am besten, den Umriß auf Papier zu zeichnen und dieses längs der gezeichneten Linie auszuschneiden. Ein quadratisches (oder rechteckiges) Stück desselben Papiers von der durch direkte Messung der Seite leicht berechenbaren

Fläche G dient als Maß. Denn da die Höhe der ausgeschnittenen Papierkörper, d. h. die Dicke des Papieres, bei beiden gleich ist, verhalten sich die Volumina, somit auch die Gewichte P'' und P' wie die Grundflächen G' und G, und es ist nur notwendig, beide Papiere abzuwägen, um nach der Proportion $G : G' = P' : P''$ die Größe der unbekannten Fläche zu finden: $G' = \frac{G P''}{P'}$. Bei mikroskopischen Objekten erhält man eine vergrößerte Umrißzeichnung nach *Schwendeners* Verfahren und hat die berechnete Zahl G' noch durch die Vergrößerungszahl zu dividieren. Da die bei der Wägung auftretenden unvermeidlichen Beobachtungsfehler das Ergebnis weniger beeinflussen, wenn es sich um größere Gewichte handelt, haben *R. Fick* und *Grohmann*[1]) die Figuren auf gleichmäßig dicke Bleiplatten aufgeklebt und letztere ausgeschnitten und gewogen. Die Papierschablonen stellten sie auf die Weise her, daß sie die Querschnittflächen — es handelte sich um gehärtete, mit dem Rasiermesser senkrecht zur Faserrichtung geschnittene Muskeln — etwas mit Stempelfarbe befeuchteten und auf das Papier abdrückten. Ist für den beabsichtigten Zweck nicht die Fläche des ganzen Querschnittes, sondern nur die gewisser Teile von Interesse, so kann man alles nicht Gewünschte aus der Papierzeichnung ausschneiden und bloß den Rest zur Wägung verwenden, ein Verfahren, das *H. Ambronn* [1] (S. 521) anwendete, als er an Querschnitten von Pflanzenachsen bloß die von den mechanischen Elementen eingenommene Fläche bestimmen wollte: er schnitt aus der Zeichnung die Zelllumina aus, so daß ein Gerüst übrig blieb, das bloß aus den Zellwandungen bestand. Ohne Wage läßt sich die von einer Umrißlinie eingeschlossene Fläche, besonders wenn sie nicht zu klein ist, mit ziemlicher Annäherung durch Zeichnung auf Millimeterpapier bestimmen: man zählt einfach die eingeschlossenen Quadrate (à 1 mm^2), wobei man die von der Grenzlinie abgeschnittenen Bruchteile, die größer als ½ Quadrat sind, für voll nimmt, kleinere aber ungezählt läßt. Zur Erzielung größerer Genauigkeit ist oft die Ausmessung mittelst Planimeters erwünscht. So untersuchte z. B. *Drasch*[2]) die Bewegungserscheinungen an den Drüsen in der Nickhaut des Frosches, indem er an den mittelst des oben beschriebenen Zeichenverfahrens angefertigten Bildern des optischen Querschnittes der Drüsen die äußere Peripherie sowie den Umfang des Lumens bestimmte, welche beide unter dem Einfluß verschieden gearteter und an verschiedenen Stellen angreifender elektrischer Reize unabhängig voneinander verschiedene Größen annehmen. Die jeweilige Differenz zwischen der vom äußeren und der vom inneren Umfang eingeschlossenen Fläche gab den Gesamtquerschnitt des Zellbelages an.

Die Größe und oft auch die Form des Querschnittes eines Gebildes sind von Bedeutung für die Festigkeitsverhältnisse. Belastet man einen

[1]) Siehe *Fick* [11], S. 295.

[2]) Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1899 (zit. nach *Nagels* Handb. d. Physiol. d. Menschen, Bd. 2, S. 927 f.).

stab- oder bandförmigen Körper, der an dem einen Ende an einem genügend festen Stativ in geeigneter Weise festgeklemmt ist und vertikal herabhängt, am anderen Ende, wo er eine möglichst leichte Wagschale trägt, durch allmähliches Auflegen von Gewichtsstücken, so wird endlich eine ganz kleine Vermehrung des bereits wirkenden Gesamtgewichtes P die Zerreißung herbeiführen. Unter sonst gleichen Umständen wird P um so größer sein, je größer der Querschnitt q des Körpers vor Anwendung des Zuges war. Man wird also die zur Zerreißung führende Kraft auf die Flächeneinheit beziehen, um vergleichbare Resultate zu erhalten. Das Maß für die Zugfestigkeit (Modul der Zugfestigkeit, Festigkeitsmodul K_z) ist das Verhältnis der größten Gewichtsmenge P_{max}, die vor dem Zerreißen eben noch getragen wird (in *kg*), zum Querschnitt q (in *mm*²) des Körpers, $K_z = \frac{P_{max}}{q}$. *Schwendener* [59] benützte diese Methode zur Bestimmung der Zugfestigkeit von Pflanzenstengeln oder Blättern, wobei er q nach der S. 606 und 608 erwähnten Methode bestimmte. Zur Untersuchung der Festigkeitsverhältnisse dicker Oberhäute schnitt er aus ihnen genügend lange und nicht zu breite Riemen aus, an denen dann die Belastungsversuche vorgenommen wurden. Auf dieselbe Weise ging *Triepel* [62] bei der Untersuchung des „gelben Bindegewebes" (elastischen Gewebes) vor, indem er aus dem Nackenbande des Rindes mit einem Doppelmesser Streifen ausschnitt, die er zum Versuch verwendete; den Querschnitt fand er durch Berechnung aus dem bereits bekannten spezifischen Gewichte s und der bei jedem Versuch bestimmten Länge l des Versuchsobjektes und seinem Gewichte p; da das Volumen $v = \frac{p}{s}$ ist, andrerseits aber auch durch ql ausgedrückt wird, ergibt sich für q aus der Formel $ql = \frac{p}{s}$ der Wert $\frac{p}{sl}$. Denselben Vorgang befolgte *Schwendener*, wenn die Ermittlung von q durch Messungen auf Schwierigkeiten stieß, wie bei den dünnen Ringquerschnitten von Halmen. — Wird an das herabhängende noch nicht belastete Organ ein Maßstab angelegt, so kann man bei steigender Belastung die fortschreitende Verlängerung verfolgen. Wenn ein Körper von der Länge l (*mm*) und dem Querschnitt q (*mm*²) bei der Belastung P (*kg*)[1]) um die Strecke λ (*mm*) verlängert wird, so lassen sich seine elastischen Eigenschaften durch folgende Beziehungen der genannten vier Größen zueinander charakterisieren: Das Verhältnis der Belastung zum Querschnitt (also die auf die Flächeneinheit wirkende Belastung) $\frac{P}{q} = \sigma$, die (Zug-)spannung, und das Verhältnis der Gesamtverlängerung zur Länge (also die auf die Längeneinheit entfallende Verlängerung) $\frac{\lambda}{l} = \varkappa$. Man könnte denken, σ und ϰ seien pro-

[1]) P darf nicht so groß sein, daß nach Aufhören der Belastung die Verlängerung zum Teil bestehen bleibt (= die Elastizitätsgrenze darf nicht überschritten werden).

portional *Hooke*sches Gesetz; das ist aber nur bei vollkommen homogenen und isotropen Körpern der Fall, also kaum jemals bei Körpern der organischen Natur. Für die elastischen Eigenschaften der letzteren sind der treffendste Ausdruck die aus den verschiedenen σ- und den entsprechenden $\varkappa$-Werten konstruierten Dehnungskurven; diese haben keine Ähnlichkeit mit bestimmten Kurven der Geometrie und sind nicht durch einfache Formeln wiederzugeben. Das Verhältnis $\frac{\sigma}{\varkappa}$, bei Körpern, die nicht dem *Hooke*schen Gesetz folgen, für jede Belastung verschieden, bildet den Elastizitätsmodul (oder Dehnungsmodul) E; bei Ersetzung von σ und $\varkappa$ durch die ursprünglich genannten vier Größen ist $E = \frac{P}{q} \cdot \frac{l}{\lambda}$. — In ähnlicher Weise geht die Untersuchung der Druckfestigkeit vor sich. Bei der Beanspruchung eines Körpers auf Biegung kommt aber auch die Form des Querschnittes in Betracht. Die zur Verwendung gelangenden Formeln und ihre Ableitung, sowie zahlreiche Beispiele über die Prüfung der Festigkeitsverhältnisse pflanzlicher und tierischer Organe besprechen *Schwendener* [59] u. [61, (S. 1—28)] und *Triepel* [62].

2. Bewegung und Wachstum.

Der einfachste Bewegungsvorgang, die gleichförmige Bewegung eines Punktes auf gerader Bahn, wird durch die Gleichung $s = ct$ bestimmt, wobei c (die Geschwindigkeit) den in der Zeiteinheit, s den in der Zeit t zurückgelegten Weg bedeutet. Freibewegliche Organismen pflegen sehr unregelmäßige Bahnen zu beschreiben. Um eine geradlinige Bewegung bei Paramaecien zu erzielen, verwendete *Nagai* [38] die Galvanotaxis. Die Tiere wurden mittelst Kapillare in einen kleinen, auf einen Objektträger aufmontierten Glastrog gebracht, an dessen aus porösem Ton bestehenden Schmalseiten die Pinsel der unpolarisierbaren Elektroden angelegt wurden und an dessen einen Längswand eine Papiermillimeterskala angebracht war. Beobachtet wurde mit der Lupe und das Tier nach Durchschwimmung der gewählten Länge durch Stromwendung zur Umkehr veranlaßt. Die Zeit wurde durch Zählung der Ausschläge eines Metronoms gemessen. Ein Paramaecium brauchte zur Passierung der Strecke von 5 *mm* (bei einer Stromstärke von 0·18 Milliampère und einer Temperatur von 15—18°) gewöhnlich 8 Metronomschläge à $^1/_2$ sec.; die Schwimmgeschwindigkeit wäre somit $c = \frac{s}{t} = \frac{5}{4} = 1^1/_4$ mm/sec. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurde das arithmetische Mittel einer größeren Anzahl von hintereinander vorgenommenen Beobachtungen bestimmt. So ergab sich, daß ein Paramaecium durchschnittlich die Zeit von 7·7 Metronomschlägen brauchte, um 5 *mm* zurückzulegen. Chemische Veränderungen des Mediums hatten andere Schwimmgeschwindigkeiten zur Folge: Enthielt das Wasser 0·005% Alkohol, so war bloß die Zeit von 6·8 Metronom-

schlägen zur Durchwanderung derselben Strecke erforderlich, die Geschwindigkeit war also größer geworden, der geringe Alkoholzusatz hatte erregend gewirkt; das Verhältnis der Geschwindigkeiten in schwach alkoholhältigem und in reinem Wasser, C_{Alk} und C_W, wird durch die Proportion dargestellt: $C_{Alk} : C_W = \frac{s}{t_{Alk}} : \frac{s}{t_W}$, oder $C_{Alk} : C_W = t_W : t_{Alk}$, woraus für den angegebenen Spezialfall der Wert folgt: $\frac{C_{Alk}}{C_W} = \frac{7 \cdot 7}{6 \cdot 8} = 1 \cdot 13$; ist der auf diese Weise erhaltene Wert bei Anstellung des Versuches mit anderen Konzentrationen von Alkohol oder einem anderen Stoffe N kleiner als 1, also $\frac{C_N}{C_W} < 1$, so läßt sich daraus auf eine lähmende Wirkung des Mediums auf Paramaecium schließen.

Auf ähnliche Weise kann man die Geschwindigkeit von Flüssigkeiten, die in mikroskopischen Bahnen strömen, bestimmen: bei der Untersuchung der Blutströmung in den Kapillaren (in der Schwimmhaut von Fröschen, in der Lunge von Fröschen oder Molchen) beobachtet man, wie es schon oft ausgeführt wurde[1]), wie lang ein Blutkörperchen braucht, um von einem Punkt zum andern, dessen Entfernung mikroskopisch meßbar ist, zu gelangen. Ebenso bestimmte *V. Vouk* [64] die Geschwindigkeit der Plasmaströmung in Myxomyceten-Plasmodien, indem er in einer unter das Mikroskop gestellten Schalenkultur einen möglichst geraden Plasmastrang in die Richtung der Okularmikrometerteilung einstellte und die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströmung dadurch beurteilte, daß er eines der in der fließenden Masse vorhandenen festen Körperchen ins Auge faßte und die Zeit, die es zum Passieren einer gewissen Anzahl von Intervallen brauchte, mit der Stoppuhr (Sekundenchronometer) feststellte; nach Umrechnung der Teilung auf Millimeter ergab sich die Geschwindigkeit nach der Formel $c = \frac{s}{t}$ in $^{mm}/_{sec}$. Nun ist die Geschwindigkeit nicht konstant, was zum Teil mit dem Rhythmus der Bewegung zusammenhängt: das Protoplasma strömt eine gewisse Zeit (P), während welcher die Geschwindigkeit allmählich bis zu einem Maximum zu- und dann wieder abnimmt, nach der einen Richtung, dann unter ähnlichen Geschwindigkeitsänderungen eine — gewöhnlich etwas kürzere — Zeit (R) nach der entgegengesetzten; die Bewegung ist eine ungleichförmig beschleunigte, bzw. verzögerte; für die Geschwindigkeit v ergeben sich daher für oft hintereinander an demselben Strome wiederholte Messungen während desselben einmaligen Hin- und Herströmens („Rhythmusdauer" T) verschiedene Werte, aus denen *Vouk* [65] als Endergebnis das arithmetische Mittel berechnet. Erhöhung der Temperatur hatte Erhöhung der Geschwindigkeit zur Folge. Bezüglich der Richtung der Bewegung ergab sich die Gesetzmäßigkeit, daß P + R bei demselben Plasmodium eine konstante Größe ist, die oben erwähnte

---

[1]) Lit. siehe *Frank* [16], S. 260.

Rhythmusdauer, also $P + R = T$. Bezeichnet man den während der Zeit P zurückgelegten Weg mit A_P und den in entgegengesetzter Richtung zurückgelegten Weg während der Zeit R mit A_R, so ergibt $A_P - A_R$ die Entfernung eines Punktes der Plasmamasse am Ende der Zeit T von dessen Lage zu Anfang von T. Ergibt die Differenz eine negative Zahl, ist also $A_R > A_P$, so ist jetzt die Bewegungsrichtung des Plasma der ursprünglichen entgegengesetzt. Den vom Plasma während einer Rhythmusdauer zurückgelegten Weg, den wir durch $A = A_P + |A_R|$ ausdrücken wollen, der direkt schwer bestimmbar ist, schon wegen seiner Länge, die viel größer als der Durchmesser des mikroskopischen Gesichtsfeldes ist, findet *Vouk* [65] annähernd auf folgende indirekte Weise: er faßt das während des einmaligen Hin- und Herströmens (Zeit T) aus einer größeren Anzahl von Geschwindigkeitswerten v gewonnene Mittel G als Geschwindigkeit einer gleichförmigen Bewegung auf und wendet zur annähernden Bestimmung des unbekannten Weges A, analog der Formel $s = ct$, die Formel $A = GT$ [1]) an.

Bewegungen, die infolge eines äußeren Anlasses erfolgen, werden unten im Abschnitte über die Reizbarkeit besprochen.

In naher Beziehung zur Bewegung steht das Wachstum insofern, als es in einem Auseinanderrücken (oder auch, bei regressiven Wachstumsvorgängen, Zusammenrücken) der materiellen Punkte des wachsenden Organes besteht. Die Entfernung des einen von zwei betrachteten Punkten gegenüber dem anderen als ruhend gedachten verändert sich mit der Zeit; die Differenz der Entfernungen zu Anfang und zu Ende der Beobachtungszeit stellt also den zurückgelegten Weg, den Zuwachs dar, dessen auf die Zeiteinheit entfallender Teil der Geschwindigkeit entspricht und als Wachstumsgeschwindigkeit bezeichnet wird. Die Massenzunahme eines Organismus geht meist nicht nach allen Richtungen des Raumes in gleicher Weise vor sich, sondern eine — die Längsrichtung — pflegt den anderen gegenüber bedeutend begünstigt zu sein, weshalb man sich häufig mit der Untersuchung des Längenwachstums begnügt. Meist sind die Zuwächse, die während gleicher Zeiträume erfolgen, nicht gleich. Infolgedessen ist die Wachstumsgeschwindigkeit c während der Beobachtungszeit T, während welcher das Objekt von der Länge l_a zur Länge l_n heranwächst, nur als mittlere Wachstumsgeschwindigkeit aufzufassen: sie wird durch die Formel ausgedrückt $c = \frac{l_n - l_a}{T}$. In den einzelnen Zeitintervallen von der Dauer der Zeiteinheit t erfolgen aber verschieden große Zuwächse: diese, als Differenz der Länge l_{i-1} zu Anfang und l_i zu Ende eines beliebigen Zeitintervalles t_i ausgedrückt, geben die fortwährend veränderliche Wachstumsgeschwindigkeit an: $v = l_i - l_{i-1}$; hat man größere

[1]) Zu beachten ist also, daß in dieser Formel A nicht die Länge des Plasmafadens darstellt, sondern die des von jedem Teilchen während des einmaligen Hin- und Zurückströmens zurückgelegten Weges.

Zeitintervalle τ gewählt, während welcher die Länge von l auf l' zunahm, so ist $v = \frac{l' - l}{\tau}$. In einzelnen Stadien der Entwicklung eines Organismus können gleichen Zeiträumen gleiche oder annähernd gleiche Zuwächse entsprechen, wie es in der in Fig. 275 dargestellten Kurve zwischen den

Tabelle VIII[1])

Alter in Tagen[2])	Länge in Millimeter
8	5·5
9	7
10	9
11	11
14	13
17	15
20	17
23	19
27	20
32	22
40	30

Wachstum des Larvenstadiums von Rana fusca (Grasfrosch) vom Tage des Ausschlüpfens bis zur Entwicklung der Hinterbeine. Alle Längenangaben sind als Durchschnitte der Messungen von 10 Tieren gewonnen.

Fig. 275.[3])

(Zu Tabelle VIII.)

Punkten 11 und 23 der Abszissenachse der Fall ist. Dort entsprechen den je drei Tage umfassenden Intervallen 11, 14, 17, 20, 23 Zuwächse von je 2 *mm*, so daß die Länge von 11 auf 13, 15, 17 und 19 steigt; die Zuwächse sind den Zeiten proportional. Der graphische Ausdruck der Proportionalität ist die Gerade. Bezeichnet man die Längenzunahmen (siehe Fig.) mit $y'' - y'$, $y''' - y''$, ... und die entsprechenden Zeiten mit $x'' - x'$, $x''' - x''$, ... so ist die (konstant bleibende) Geschwindigkeit

$$c = \frac{y'' - y'}{x'' - x'} = \frac{y''' - y''}{x''' - x''} = \ldots,$$

eine Formel, in der man die Gleichung der Geraden erkennt. Der konstante Quotient[4]) ist im vorliegenden Fall $^2/_3$, d. h. die Geschwindigkeit pro Tag ist $^2/_3$ *mm*. Die übrigen Teile der Kurve sind in verschiedener Weise gekrümmt und lassen sich nicht durch eine einfache Formel ausdrücken.

Während zwei im Raume sich bewegende Punkte in bezug auf ihre Geschwindigkeit ohneweiters miteinander verglichen werden können, gibt der analoge Vorgang bei Wachstumsvorgängen nicht immer ein richtiges

---

[1]) Bruchstück einer Wachstumstabelle aus *Przibram* [46, IV] (aus den zu Tafel VII gehörigen Tabellen).

[2]) Vom Anfange der Embryonalentwicklung an gerechnet.

[3]) Als y, y', y'' sind in der Figur irrtümlicherweise die Punkte 13, 15, 17 statt 11, 13, 15 bezeichnet.

[4]) Dieser wird einfach durch $\frac{y}{x}$ ausgedrückt, wenn der Beginn der Zeit und der Anfangspunkt der Bewegung als Nullpunkt gelten (die Gerade beginnt dann im Koordinatenanfangspunkt).

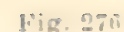
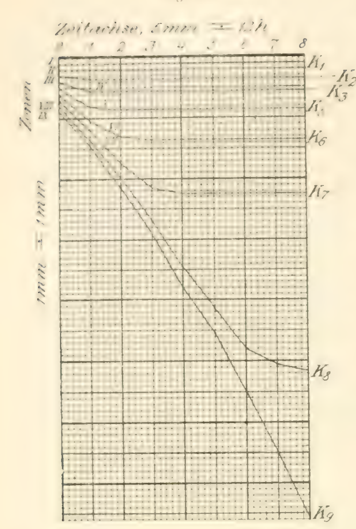


Fig. 276.



Graphische Darstellung des Wachstums der Wurzel eines Keimlings von Vicia Faba. (Nach einer Tabelle[1]) in *Detmer*, Das kleine pflanzenphysiologische Praktikum, Jena 1905, S. 193.)

Auf die 12 *mm* lange Wurzel wurden, $^1/_2$ *mm* von der Spitze beginnend, Tuschmarken in Entfernungen von je 1 *mm* aufgetragen und die Länge der Wurzel auf diese Weise in 9 gleiche Zonen geteilt. (Von der Basis gegen die Spitze mit den Ziffern I bis IX bezeichnet.) Die 9 Wachstumskurven zeigen die Zuwächse, die jede der 9 Zonen in Zeiträumen von je 12 Stunden (insgesamt 4 Tagen) erfährt.

Bild von den tatsächlichen Verhältnissen. Denn ein infolge Wachstums vorrückender Punkt bewegt sich nicht bloß mit seiner eigenen Geschwindigkeit, sondern außerdem auch mit der der vor ihm liegenden Punkte. Trägt man auf einen wachsenden Pflanzenteil in gleichen Abständen künstliche Marken (Tuschstriche) auf, so ändern sich allmählich die Entfernungen der Marken voneinander: es läßt sich für jede dieser Marken eine eigene Kurve des Vorrückens konstruieren (Fig. 276). Die letzte, der Spitze zunächst liegende Marke hat eine Kurve K_9, welche wegen ihrer bedeutenden Flachheit eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Geraden hat — die Geschwindigkeit bleibt nicht ganz konstant, sondern nimmt allmählich etwas zu — und welche, wenn man von der unbedeutenden Entfernung ($^1/_2$ *mm*), die noch bis zur Spitze fehlt, absieht, die Wachstumskurve des ganzen Organs ist. Trägt man aber die Länge der IX. Zone in den einzelnen Zeitintervallen gesondert in ein Koordinatensystem ein (Fig. 277), dann erhält man eine stark gekrümmte Kurve; aus dieser ersieht man sofort, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der IX. Zone allein anfangs sehr gering ist und später sehr schnell zunimmt, und daß die Flachheit der gekrümmten Kurve dadurch zustande kommt, daß

[1]) Die Zahlen des Originals in etwas veränderter (übersichtlicherer) Anordnung sind folgende:

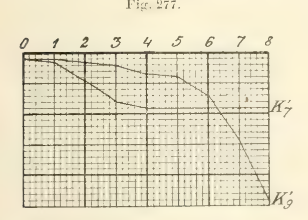
Zeitintervalle à 12 Stunden.

Zonen	0	1	2	3	4	5	6	7	8
I	1	1	1	1	1	1	1	1	1
II	1	1	1	1	1	1	1	1	1
III	1	1·5	1·5	1·5	1·5	1·5	1·5	1·5	1·5
IV	1	2	2	2	2	2	2	2	2
V	1	2·5	3	3	3	3	3	3	3
VI	1	2·5	4·5	5	5	5	5	5	5
VII	1	1·5	4·5	8	9	9	9	9	9
VIII	1	1·5	2·5	5·5	12	19	25·5	28	29
IX	1	1	1·5	2	3·5	4	7	14·5	24

die ersten Zonen anfangs schnell und später langsam wachsen, während die letzten Zonen sich umgekehrt verhalten (vgl. Kurve K_7, welche als K'_7 in Fig. 277 nochmals gesondert auf eine Abszissenachse bezogen — also nicht wie K_7 auf die vorhergehende Kurve — eingezeichnet ist), und daß die einem proportionalen Wachstum nahekommende Flachheit der IX. Zone nicht dieser selbst eigentümlich ist, sondern einem Zusammenwirken der verschiedenen Geschwindigkeiten der 9 Zonen entspringt. Wenn es auf einen Vergleich zwischen verschiedenen Organen oder Individuen ankommt, ist es deshalb häufig zweckmäßig, als Maß der Geschwindigkeit nicht den absoluten Zuwachs in einem bestimmten Zeitintervalle anzugeben, sondern den Zuwachs im Verhältnis zur Anfangslänge, und zwar in Prozenten der letzteren ausgedrückt.

Bei der Beschreibung des Dickenwachstums schlägt man insofern einen etwas anderen Weg ein, als man bei der Beobachtung von zwei

Fig. 277.



Wachstumskurve der IX. Zone allein dargestellt (K'_9), bei ruhend angenommenem Grenzpunkt gegen die VIII. Zone. Zum Vergleich ist auch die Wachstumskurve der VII. Zone (K'_7), ebenfalls bei fixiert gedachtem Anfangspunkt eingetragen.

Fig. 278.

(Erklärung s. Text.)

Punkten P und P', welche etwa an dem kreisförmigen Querschnitte eines konzentrisch gebauten zylindrischen Organs, z. B. einer Pflanzenachse, diametral gegenüber liegen (Fig. 278), nicht gut einen der beiden, gegenüber dem anderen als beweglich gedachten, als ruhend betrachten kann; man faßt vielmehr beide als gegenüber dem ruhenden Mittelpunkte im Raume fortschreitend auf. Zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit wird man zwar mit dem Instrumente die Durchmesser 2 r zu Anfang und 2 R zu Ende der Beobachtungszeit t ermitteln, die Rechnung aber mit den Halbmessern, deren Differenz den zurückgelegten Weg bildet, ausführen. Als Wachstumsgeschwindigkeit ergibt sich somit $c = \frac{R - r}{t}$.

An den Schalen von Foraminiferen, die aus einer größeren Anzahl von spiralig angeordneten Kammern bestehen, die alle einander in geometrischem Sinne ähnlich sind, während ihre Größe mit dem Verlaufe der Spirale steigt, wurde die Beobachtung gemacht, daß das Verhältnis der Längen je zweier aufeinanderfolgender Kammern und desgleichen das Verhältnis der Breiten eine konstante Zahl ist. Aus zahlreichen Messungen

ergab sich als Durchschnitt für diesen „Koeffizienten der Kammerprogression" 1·26, das ist die dritte Wurzel aus 2 (*Przibram* [47]; auch [46] S. 79). Da man annimmt, daß jede Kammer von der gesamten Plasmamasse der Zelle gebildet wird, so muß deren Volumen von Kammer zu Kammer sich verdoppeln. Denn wenn das Volumen v z. B. eines prismatischen Körpers mit den Kantenlängen A, B und C (also $v = ABC$) sich verdoppelt, so ist das neue Volumen $V = 2v = 2ABC$, was bei gleichmäßiger Massenzunahme nach allen drei Dimensionen (so daß die Gestalt des Körpers ähnlich bleibt) nur nach der Formel $A\sqrt[3]{2} . B\sqrt[3]{2} . C\sqrt[3]{2}$ möglich ist. Bei größeren Tieren (Mantiden), bei denen Gewichtsbestimmungen möglich waren, fanden *H. Przibram* und *F. Megušar* [48], daß von Häutung zu Häutung das Gewicht des Tieres sowohl als der abgeworfenen Haut sich verdoppelte, während die Länge annähernd auf das Produkt der früheren mit $\sqrt[3]{2}$ zunahm.

Wie Längen-, so können auch Gewichtsangaben zur Konstruktion von Wachstumskurven verwendet werden. Als Wachstumsgeschwindigkeit gilt dann die Gewichtszunahme in der Zeiteinheit; sie kann entweder absolut oder als Prozentzahl des in der vorhergegangenen Zeiteinheit erreichten Gewichtes angegeben werden. Als Zeiteinheit empfiehlt *H. Friedenthal* [18] bei physiologischen Untersuchungen bloß die Sekunde und allenfalls noch den Tag zu verwenden, letzteren aber ebenfalls in Sekunden, deren Anzahl in Potenzen von 10 auszudrücken ist, umgerechnet. Ein Tag (86.400 Sekunden) wäre als $8{\cdot}64 \times 10^{-4}$ sec. zu bezeichnen. Entsprechend sind die Gewichte bloß in Grammen, und zwar wieder in Potenzen von 10 anzugeben: 1 *mg* wäre also durch 1×10^{-3} zu geben. Durch diese Verwendung des CGS-Systems wäre nach *Friedenthal* der Vergleich zwischen den Wachstumsvorgängen bei verschiedenen Organismen erleichtert.

Von den zahlreichen möglichen Bewegungsvorgängen haben wir oben nur den einfachsten Fall, die Bewegung eines Punktes auf gerader Bahn betrachtet, und dieser noch eine weitere Beschränkung auferlegt, die gleichbleibende Geschwindigkeit, wo aber letztere Bedingung nicht erfüllt war, einen annähernden Wert aus dem Mittel mehrerer Geschwindigkeitswerte zu berechnen gesucht oder es bei der graphischen Darstellung bewenden lassen. Ändert sich die Geschwindigkeit mit der Zeit, aber so, daß sie in gleichen Zeitintervallen um denselben Betrag (Beschleunigung) zu- oder abnimmt (gleichförmig beschleunigte beziehungsweise verzögerte Bewegung), dann läßt sich ebenfalls noch eine einfache Bewegungsgleichung aufstellen, wie eine solche die Physik für die Bewegung beim freien Fall ($s = \frac{gt^2}{2}$) oder beim Wurf mit der Geschwindigkeit c nach aufwärts (oder abwärts) ($s = ct \mp \frac{gt^2}{2}$) lehrt; hierbei ist der Geschwindigkeitszuwachs pro Zeiteinheit, die Beschleunigung g, durch die fortdauernde Einwirkung der

Erdschwerkraft bedingt, während die dauernde Einwirkung irgendeiner Kraft bei anderen Bewegungen eine Beschleunigung von anderer Größe hervorrufen würde. Derartige Fälle kommen auch in der organischen Natur vor; wir werden später (S. 633) sehen, daß für das Reizwachstum einer Pflanze sich eine Formel aufstellen ließ, die der Formel $s = ct + \frac{g}{2} t^2$ vollkommen analog gebaut ist. Die Geschwindigkeit einer nicht gleichförmigen Bewegung ändert sich fortwährend und kann nicht als der in der Zeiteinheit zurückgelegte Weg definiert werden; denn das als Einheit angenommene Zeitintervall, gewöhnlich die Sekunde, ist noch immer genügend groß, um weiter in noch kleinere Einheiten geteilt zu werden, deren jeder wieder verschieden große zurückgelegte Wegstrecken entsprechen: die Geschwindigkeit (v) ist also auch in jedem möglichst kleinen Zeitteilchen eine andere, und zwar ist ihre einzig richtige für alle Bewegungsformen zutreffende Erklärung: Das Verhältnis des in einem unendlich kleinen Zeitteilchen (dt) zurückgelegten Wegstückes (ds) (Fig. 279) zu ersterem: $v = \frac{ds}{dt}$. Während die ganz ähnlich gebaute Formel $c = \frac{s}{t}$ (Verhältnis Weg zur Zeit) nur die Berechnung der konstanten Geschwindigkeit aus der Wegformel $s = ct$ ermöglicht, ist der Ausdruck $\frac{ds}{dt}$ (Differentialquotient des Weges nach der Zeit) der Schlüssel, um mit Hilfe der Regeln der Differentialrechnung aus jeder beliebigen den zurückgelegten Weg als Funktion der Zeit darstellenden Formel die als solche nicht in ihr enthaltene variable Geschwindigkeit zu berechnen.

Fig. 279.

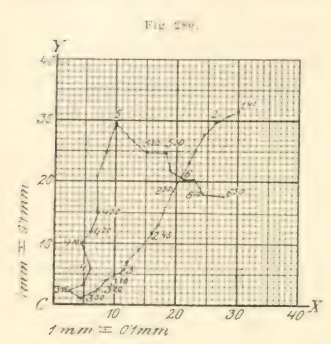


Aus der Formel $s = ct \pm \frac{gt^2}{2}$ würde man — bei Verzicht auf die in den elementaren Lehrbüchern der Physik gegebene leicht verständliche, aber schwerfällige Ableitung — erhalten: $v = \frac{ds}{dt} = c \pm \frac{g}{2} 2t = c \pm gt$. Auf ähnliche Weise ergibt sich aus der Geschwindigkeitsformel die Beschleunigung (wenn negativ: Verzögerung), das ist die einem kleinsten Zeitteilchen entsprechende Geschwindigkeitsänderung, wenn abermals der Differentialquotient (= 2. Differentialquotient) gebildet wird; aus der Formel $v = c \pm gt$ folgt für die Beschleunigung $\frac{dv}{dt} = \pm g$ (oder als zweite Ableitung der Formel $s = ct \pm \frac{gt^2}{2}$ geschrieben: $\frac{d^2s}{dt^2} = \pm g$).

Erfolgt die Bewegung eines Punktes nicht auf gerader Bahn, so läßt sie sich nicht durch eine bloß 2 Variable enthaltende Formel ausdrücken; denn

bei einer in einer Ebene liegenden krummen Bahn sind bereits 2 Variable erforderlich, um die Form der Bahn zu bestimmen. Ein Abbild der Bahn, etwa eine Spur, die der Punkt während seiner Bewegung zurückgelassen haben könnte, in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem eingetragen, ergibt eine Kurve, die Bahnkurve, deren Punkte alle durch 2 Koordinaten bestimmt sind, welche beide Wegstrecken bedeuten, und zwar nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen verlaufende; die Zeit läßt sich dadurch darstellen, daß man auf der Bahnkurve selbst einzelne Punkte besonders hervorhebt und mit der entsprechenden Zeitbezeichnung versieht, oder daß man bei der Konstruktion der Bahnkurve des sich bewegenden Punktes durch Projektion auf eine zur Ebene seiner Bewegung parallele Ebene diese in gegebenen gleichen Zeitintervallen vornimmt. Errichtet man nun in der Ebene der Bahnkurve ein beliebig gelegenes rechtwinkeliges Koordinatensystem (Fig. 280, CX, CY)[1], so läßt sich die Bewegung als Resultierende zweier Bewegungen auffassen. Trägt man die Ordinaten y der aufeinander folgenden Punkte der Bahnkurve in einem neuen rechtwinkeligen Koordinatensystem auf die Raumachse auf, während die Zeitachse entsprechend den angenommenen Zeitintervallen geteilt wird (Fig. 281), so erhält man durch die bekannte Konstruktion eine Kurve, die das Abhängigkeitsgesetz des in der Y-Richtung zurückgelegten Weges von der erforderlich gewesenen Zeit ausdrückt, eine „Wegkurve". Durch dasselbe Verfahren mit den Abszissen x der Bahnkurve erhält man eine zweite Wegkurve, die für die X-Richtung. Nun kann man die Geschwindigkeit der Bewegung durch 2 Differentialquotienten, entsprechend den beiden Wegkurven, angeben: $\frac{dy}{dt}$ und $\frac{dx}{dt}$.

Fig. 280.



Projektionskurve von Zea Mays nach *Fritsch*[2]. Vergr. 10. Die Spitze der wachsenden Keimpflanze von Zea wurde von obenher $4\frac{1}{2}$ Stunden lang beobachtet und, zur Untersuchung ihrer Bewegung in der Horizontalebene, in kleinen Zeitintervallen, meist $7\frac{1}{2}$ Minuten, ihre jeweilige Lage auf einer Zeichenebene (bei 10facher Vergrößerung) fixiert. Die Originalkurve[3]) wurde für vorliegende Zwecke in das Koordinatensystem mit den Achsen *CX* und *CY* eingetragen.

Zur vollständigen Bestimmung der Bewegung eines Punktes im Raume muß man sie in drei zueinander senkrechten Richtungen be-

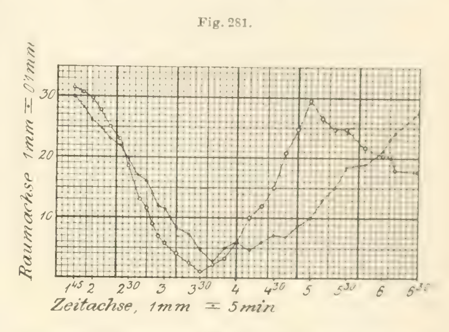
[1]) Hier handelt es sich zwar nicht um die Bewegung in einer Ebene, doch stellt die Figur nicht die Bahnkurve des bewegten Punktes selbst, sondern die seiner Projektion auf eine Horizontalebene dar.

[2]) Dissert. Leipzig 1899.

[3]) Kopiert aus *Jost L.*, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. Jena, Gustav Fischer, 1904. S. 652, Fig. 163.

trachten, es ist also ein dreiachsiges Koordinatensystem und die Zerlegung der Bahnkurve in drei Wegkurven notwendig. Zur Konstruktion der letzteren sind bloß zwei aufeinander senkrecht stehende Koordinatenebenen erforderlich. In dem oben besprochenen Falle würde man noch eine Vertikalebene verwenden und auch auf diese die jeweilige Lage der sich bewegenden Pflanzenspitze projizieren, die Entfernung z von einer beliebig angenommenen horizontal liegenden Raumachse dieser Ebene mit einem Horizontalmikroskop bei derselben Vergrößerung messen und mit der gleich groß wie früher angenommenen Einheit zur Konstruktion der Wegkurve auftragen. Durch die beiden früher genannten Differentialquotienten und durch $\frac{dz}{dt}$ wäre dann die Geschwindigkeit nach allen Richtungen des Raumes vollständig bestimmt. Auf diese Methode läßt sich die Lösung eines der schwierigsten Bewegungsprobleme der Physiologie zurückführen, die

Fig. 281.



Die beiden Wegkurven der in der Horizontalebene wandernden Projektion der Pflanzenspitze der vorigen Figur. Als Abszissen wurden die den einzelnen Punkten von Fig. 280 beigesetzten Zeitangaben aufgetragen, wo sie fehlten, wurde angenommen, daß die unbezeichneten Punkte das Zeitintervall zwischen dem unmittelbar vorhergehenden und dem nachfolgenden bezeichneten Punkte in gleiche Teile teilten. Als Ordinaten dienten die Verschiebungen des Punktes längs der Achse CX, beziehungsweise CY:
• • -•- • Bewegung in der X-Richtung
○ ○ ○ -○ Bewegung in der Y-Richtung

[1]) Aus den zwei Raumkoordinaten und den Zeitangaben der Fig. 15 (Bahnkurve) läßt sich folgende Tabelle zusammenstellen, aus der man leichter als durch direkte Ablesung von der Bahnkurve die beiden Wegkurven konstruieren kann:

x	y	t	x	y	t
30	$31\frac{1}{2}$	1^{45} h	5	$3\frac{1}{4}$	[illegible]
$28\frac{1}{4}$	$30\frac{3}{4}$	$1^{52\frac{1}{2}}$	6	6	4
$26\frac{1}{4}$	$29\frac{3}{4}$	2	$4\frac{1}{2}$	10	[illegible]
$24\frac{3}{4}$	$27\frac{3}{4}$	$2^{7\frac{1}{2}}$	6	12	[illegible]
23	25	2^{15}	$7\frac{1}{4}$	15	[illegible]
22	23	$2^{22\frac{1}{2}}$	7	20 [illegible]	4^{40}
$19\frac{3}{4}$	$18\frac{1}{2}$	2^{30}	$8\frac{3}{4}$	21 [illegible]	[illegible]
17	13	$2^{37\frac{1}{2}}$	10	29 [illegible]	5
16	$11\frac{3}{4}$	2^{45}	13	26 [illegible]	[illegible]
14	9	2^{50}	15	$24\frac{3}{4}$	[illegible]
12	7	2^{55}	$18\frac{1}{2}$	21 [illegible]	[illegible]
$11\frac{1}{2}$	$5\frac{3}{4}$	3	19	$21\frac{3}{4}$	[illegible]
$8\frac{1}{2}$	4	3^{10}	$21\frac{1}{4}$	20 [illegible]	6
$7\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{2}$	3^{20}	23	$20\frac{1}{4}$	[illegible]
$4\frac{3}{4}$	1	3^{30}	$21\frac{1}{4}$	18	[illegible]
$2\frac{3}{4}$	$2\frac{1}{4}$	3^{40}	$27\frac{1}{2}$	17 [illegible]	[illegible]

Untersuchung der Bewegung im Raume, die der Gesamtschwerpunkt des menschlichen Körpers beim Gehen ausführt, mittelst der von *W. Braune* und *O. Fischer* ausgearbeiteten Methode.[1] Das mit schwarzem Trikot bekleidete, in einem verdunkelten Saale schreitende Versuchsindividuum trug längs der einzelnen Körperabschnitte und auf dem Kopfe kapillare Geißlerröhren — nähere Beschreibung kann hier nicht gegeben werden —, die durch einen mittelst einer großen Stimmgabel in Intervallen von 0·0383 Sekunden unterbrochenen Strom intermittierend zum Aufleuchten gebracht wurden, und wurde gleichzeitig von vier photographischen Apparaten[2] aufgenommen. Die Lage des Schwerpunktes der einzelnen Körperabschnitte war durch einen um die Geißlerröhre gezogenen Ring von schwarzem Asphaltlack angedeutet, der auf der Platte als Unterbrechung der leuchtenden Linie erschien. Ein Doppelschritt bestand aus 26 in Zeitintervallen von je 0·038 sec. aufeinanderfolgenden Phasen, nach deren Aufnahme auf dieselben Negative, bei unveränderter Stellung der Apparate, je ein auf der betreffenden optischen Achse senkrecht stehendes Koordinatennetz photographiert wurde. Die Koordinaten des Gesamtschwerpunktes wurden für jede Phase aus den Koordinaten der Einzelschwerpunkte bestimmt, wobei infolge der Zentralprojektion, in der die vom Objektiv gelieferten Bilder gegeben sind, noch eine Umrechnung mittelst besonderer Formeln nötig war, um die wirklichen räumlichen Koordinaten zu erhalten. Zum Schlusse wurden die Koordinaten des Gesamtschwerpunktes bezüglich der Horizontal-, Frontal- und Sagittalebene bestimmt und durch die den einzelnen Phasen entsprechenden Punkte jeder Ebene[3] Wegkurven[4] gelegt. Da die Ableitung einer genügend genauen Formel für die drei Wegkurven, aus deren ersten und zweiten Differentialquotienten man die Geschwindigkeit und Beschleunigung für jede Zeit berechnen könnte, außerordentlich schwierig ist[5], wurde die Aufgabe graphisch[6] gelöst: die trigonometrische Tangente des Winkels, den die in einem Punkte an die Kurve gezogene Kurventangente mit der Abszissenachse bildet, entspricht dem Differentialquotienten der Kurvengleichung für diesen Punkt. Aus den 26 den einzelnen Phasen entsprechenden Tangenslängen und den dazugehörigen

[1]) Außer den Originalabhandlungen „Der Gang des Menschen" I und II [6 und 13] s. die Beschreibung der Methode in *Fischers* „Methodik der speziellen Bewegungslehre" [12] S. 280—297. (Die zitierte Stelle ist auch in desselben Verfassers Medizinischer Physik [93] S. 454—475 abgedruckt.)

[2]) Zwei rechts und links von der Gangrichtung mit den optischen Achsen senkrecht auf diese, die beiden anderen rechts und links von vorn, ihre beiden optischen Achsen unter 30° die Gangrichtung schneidend; gemeinsamer Schnittpunkt der vier optischen Achsen in der Gangrichtung.

[3]) Die Konstruktion wurde in sehr großem Maßstabe ausgeführt: die drei rechtwinkeligen räumlichen Koordinaten wurden in natürlicher Größe als Ordinaten aufgetragen, und 1 *sec* = 1 *dm* als Abszisse.

[4]) S. auch *Fischers* Med. Physik [93] S. 51—59 (Abbildungen der Kurven).

[5]) Vgl. S. 627 Anm.[1])

[6]) Hierüber s. auch *Fischers* Med. Physik. S. 62—75.

Zeiten wurden die „Geschwindigkeitskurven" konstruiert.[1] Auf dieselbe Weise ergaben sich aus den Geschwindigkeitskurven „Beschleunigungskurven". Bei dem großen Maßstab der Zeichnungen ließ sich für jede Zeit der spezielle Wert der Geschwindigkeit und Beschleunigung leicht ablesen.

Im Gegensatz zu den Bewegungen, bei denen das Fortschreiten eines Punktes — oder eines Körpers, dessen ganze Masse man sich in einem Punkte konzentriert denkt — im Raume beobachtet wird, den Translationsbewegungen, kann ein Körper ohne seine gleichzeitige Fortbewegung im Raume auch insoferne in Bewegung sein, als seine Punkte alle im Verhältnis zu einem als ruhend angenommenen Punkte ihre Lage im Raume ändern: Rotationsbewegung.[2] Zu diesen gehören die Bewegungen der Extremitäten und ihrer Teile um die Gelenke. Mit der Untersuchung dieser Verhältnisse hat sich besonders *O. Fischer* beschäftigt und seine Erfahrungen in zahlreichen Abhandlungen niedergelegt.[3]

3. Erscheinungen des Energiewechsels und Stoffwechselvorgänge.

Jede Leistung der lebenden Substanz, mag sie sich als was immer für eine Energieform äußern, geht in letzter Linie auf einen chemischen Umsatz zurück. Wird ein Muskel durch ein äußeres Agens veranlaßt, Arbeit zu leisten, so ist letztere bedeutend größer, als der zugeführten Energie entsprechen würde: der äußere Anlaß hat bloß als „Auslösung" gewirkt, während die zutage tretende mechanische Energie aus dem Umsatz einer äquivalenten Menge chemischer Energie stammt. Wie sehr die Auslösung von der Leistung quantitativ übertroffen wird, zeigt folgender Versuch[4]: Läßt man auf den auf einer festen Unterlage ruhenden Nerven eines Nervmuskelpräparates (Gastrocnemius vom Frosch) ein Gewicht von 0·485 *g* aus einer Höhe von 10·1 *mm* herabfallen, so kann der sich nun kontrahierende Muskel ein Gewicht von 48·5 *g* 3·8 *mm* hoch heben. Die geleistete Arbeit beträgt $48·5 \times 3·8 = 184·3$ *gmm* — außerdem wird noch Wärme gebildet —, während bloß $0·485 \times 10·1 = 4·9$ *gmm* die Kontraktion veranlaßten. Die Beziehung zwischen mechanischer Arbeit und Stoffverbrauch wurden von *M. Camis* [9] durch Versuche am überlebenden Herzmuskel festgestellt. Ein Kaninchenherz wurde in einem modifizierten *Langendorff*schen Apparat[5]) durch die Kranzgefäße mit dextrosehaltiger Ringerlösung gespeist und hob bei seinen Kontraktionen, ohne Blut zu

---

[1]) Über berechnete Geschwindigkeiten und aus diesen konstruierte Geschwindigkeitskurven s. das S. 627 angegebene Beispiel.

[2]) Zusammenfassende elementare Darstellung der physiologischen Bewegungslehre in *O. Fischer*s Med. Physik.

[3]) S. Lit.-Verz. von *Fischer* [12]; s. ferner *Fischer* [14].

[4]) *Tigerstedt*, Lehrb. d. Physiologie (Leipzig 1905). I. S. 59.

[5]) Über die Originalmethode *Langendorffs* siehe *Frank* [16], S. 156 ff.

fördern, einen Registrierhebel OA_1 mit einem Gewicht P (Fig. 282). Die vom Herzen bei jeder Kontraktion geleistete Arbeit A besteht aus der Hebung des Gewichtes P vom Punkte P_1 bis P_2, des Hebelgewichtes p von B_1 bis B_2 und seines eigenen Gewichtes P_H, das man sich aus mehreren sozusagen etagenförmig übereinander angeordneten zusammenhangenden Teilgewichten vorstellen kann, auf verschieden lange Strecken, die um so kleiner sind, je näher der betreffende (ein Teilgewicht bildende) Herzabschnitt dem Aufhängepunkt des Herzens liegt, also zwischen 0 und der Länge der Strecke $P_1 P_2 = h$ liegen; man nimmt deshalb das Mittel $\frac{h}{2}$; es ist also

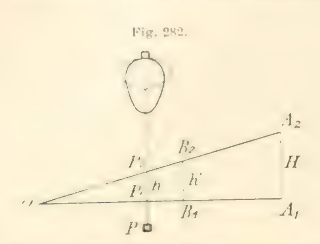
$$A = P \cdot h + P_H \cdot \frac{h}{2} + p \cdot h';$$

war die Anzahl der während der Beobachtungszeit t vorgekommenen Kontraktionen n_t, so war die hierbei geleistete Arbeit

$$A_t = \left[\left(P + \frac{P_H}{2}\right) h + ph'\right] \cdot n_t.$$

Zur Bestimmung des chemischen Äquivalents dieser Arbeitsleistung wurde der Zuckergehalt der während des Versuches durch den Herzmuskel gegangenen Speiseflüssigkeit bestimmt; es ergab sich gegenüber dem Gehalt einer gleich großen nicht zum Versuche verwendeten Menge Flüssigkeit ein Fehlbetrag an Dextrose, D_t, und diese Größe ist das gesuchte chemische Äquivalent. Die Gewichte in Grammen und die Hubhöhen in Zentimetern ausgedrückt, ergibt die Arbeit A_t in Zentimetergrammen. Die Größe $\frac{D_t}{A_t}$ gibt die auf die Arbeitseinheit entfallende Menge Betriebsstoff an.

Fig. 282.



(Nach *Camis*, durch Schematisierung vereinfacht. Buchstabenbezeichnung abgeändert.)

O Drehpunkt des Hebels *OA*.
OA_2 Lage des emporgehobenen Hebels.
P Vom Herzen zu hebendes Gewicht.
B_1 und B_2 Schwerpunkt des Hebels.
P_1 und P_2 Angriffspunkt der Last *P*.

Wegen der Kleinheit des $\sphericalangle A_1 O A_2$ lassen sich, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, bei der Berechnung die Bogen $A_1 A_2$, $B_1 B_2$ und $P_1 P_2$ als von A_2, B_2 und P_2 auf $A_1 O$ gefällte Normale ansehen, so daß man nach Ausmessung der jeweiligen Höhe $H = A_1 A_2$ auf der gezeichneten Kurve die Länge der Strecke $P_1 P_2 = h$, um welche die Herzspitze und das Gewicht *P*, sowie der Strecke $B_1 B_2 = h'$, um welche das Hebelgewicht gehoben wurde, berechnen kann:

$$H : h' : h = A_1 O : B_1 O : P_1 O$$

$$h' = H \cdot \frac{B_1 O}{A_1 O}$$

$$h = H \cdot \frac{P_1 O}{A_1 O}.$$

Infolge mechanischer Leistungen der Muskeln entstehen in ihnen gewisse Stoffwechselprodukte; schon vor langer Zeit, als die Ursache der Ermüdung nachgewiesen[1], wurden sie zuerst von *W. Weichardt*[2] zunächst aus ermüdeten Muskeln, dann auch aus den Ausscheidungen des Körpers und endlich auf chemischem Wege direkt aus Eiweiß hergestellt.

[1]) Siehe *Verworn* [63], S. 500–502 (Lit.!).
[2]) Über Ermüdungsstoffe. Stuttgart, F. Enke, 1900.

Aus der Menge der Zerfallsprodukte bei einem gewissen geleisteten Arbeitsquantum könnte man in ähnlicher Weise, wie es bei der Aufnahme des für eine gewisse Arbeit notwendigen Stoffquantums geschehen ist, eine Äquivalenzgleichung ableiten, doch stehen der Bestimmung der quantitativen Beziehung zwischen dem Grade der Muskelleistung und der Menge der gebildeten Ermüdungsstoffe außerordentliche Schwierigkeiten gegenüber.

Die im Körper der Organismen aufgespeicherte Energie, auf deren Kosten alle Lebensäußerungen vor sich gehen, stammt aus verschiedenen Energiequellen der Außenwelt, vorwiegend wieder aus chemischer, dann aber auch aus thermischer und optischer Energie. Letztere spielt die größte Rolle bei der Zerlegung der Kohlensäure und Verwendung des frei werdenden Kohlenstoffes zur Synthese der einfachsten organischen Verbindungen in der grünen Pflanze unter dem Einfluß des Sonnenlichtes. Für die Produktion von Stärke im Blatte von Nerium berechnet *Pfeffer*[1]), daß auf den Quadratmeter Blattfläche pro sec. eine Menge von 0·000535 *g* Stärke entfällt. Die Verbrennungswärme von 1 *g* Stärke wird mit 4100 Kalorien[2]) angegeben. Die unter den besagten Verhältnissen aufgewendete Energie ist daher mit $0·000535 \times 4100$ kal. äquivalent, hat also den Wert von 2·2 kal.

Zuführung von thermischer Energie hat eine Erhöhung der Intensität der meisten Lebensvorgänge zur Folge, und zwar gewöhnlich nach demselben Gesetze, das *van 't Hoff* für die Zunahme der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bei Temperaturerhöhung nachgewiesen hatte[3]): einer Steigerung der Temperatur von t^0 C auf $t + 10^0$ entspricht eine Zunahme der Geschwindigkeit auf das Zwei- bis Dreifache; die neue Geschwindigkeit k_{t+10} ist $2 \div 3$mal so groß als die frühere k_t, so daß der Quotient $Q_{10} = \frac{k_{t+10}}{k_t}$ eine zwischen den engen Grenzen 2 und 3 eingeschlossene Zahl ist, $2 < Q_{10} < 3$. Dieser biologische Temperaturkoeffizient gestattet es aber nicht, aus der Geschwindigkeit bei gegebener Temperatur die bei jeder beliebigen anderen herrschende zu berechnen, da er bei demselben Organismus in verschiedenen Teilen der Temperaturskala unter sonst gleichen Umständen voneinander abweichende Werte hat: bei höheren Temperaturen ist er kleiner. Das *van 't Hoff*sche Gesetz wurde bei zahlreichen Lebensvorgängen (Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge bei der Atmung, Bewegungsgeschwindigkeit, Entwicklungsgeschwindigkeit) an Tieren und Pflanzen nachgewiesen.[4]) Nicht zutreffend fand *P. Jensen* [2[illegible]] das Gesetz bei der Frage, wie der Längenzuwachs ruhender Muskeln bei Erhöhung der Temperatur sich zur ursprünglichen Länge (l) verhalte

---

[1]) Pflanzenphysiologie (2. Aufl.) I. Bd., S. 331.

[2]) Grammkalorien, kal.

[3]) Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Heft I, S. 22[illegible] (Braunschweig 1898).

[4]) Zusammenstellung von Beispielen (Lit.!) bei *H. Przibram* [45], S. 30.

Das Abhängigkeitsverhältnis läßt sich nicht durch die einfache Formel $\frac{l_{t+10}}{l_t} = Q_{10}$ geben, da außer dem Temperaturunterschied noch andere Faktoren in Betracht kommen, vor allem die Geschwindigkeit der Temperaturänderung. Da eine den tatsächlichen Verhältnissen entsprechende Formel sich zur Zeit nicht aufstellen ließ, begnügte sich der Autor (l. c. S. 326; siehe ferner S. 327 f.) mit der Diskussion der ungefähr zu erwartenden Eigenschaften einer solchen Formel. Einen anderen Temperaturkoeffizienten fand *B. Zehl* [72]: Um die Giftwirkung organischer und anorganischer Stoffe auf Pilzsporen (gemessen an der Konzentration, welche die Keimung eben noch ermöglichte) auf das Zwei- bis Dreifache zu steigern, war eine Erhöhung der Temperatur um 20 ÷ 30° erforderlich. Nach der oben gewählten Ausdrucksweise wäre also $2 < Q_{20 \div 30} < 3$ und $Q_{20 \div 30} = \frac{k_{t+20 \div 30}}{k_t}$. — Berechnungen von Q_{10} bei Stoffwechselversuchen wurden von *A. Pütter* [49] ausgeführt.

Durch die Assimilation der Nahrungsstoffe wird dem Organismus so viel Energie zugeführt, als die betreffenden Stoffe bei der Verbrennung (in Kalorien[1] ausgedrückt) geliefert hätten. Bleibt das Körpergewicht konstant, so kann eine dem Verbrauch an Nahrungsstoffen gleiche Energiemenge wieder abgegeben werden, und zwar als mechanische Energie (geleistete äußere Arbeit) oder als thermische, während ein Teil (Ausscheidungen aller Art, vorwiegend Abfallsprodukte des Stoffwechsels) wieder als chemische Energie erscheint. Um die verschiedenen Energieformen miteinander vergleichen zu können, müssen sie auf gleichwertige Mengen einer und derselben — man nimmt die thermische — umgerechnet werden.[2] Man bestimmt die Verbrennungswärmen der zugeführten und der abgegebenen Stoffmengen[2], während die durch den Lebensprozeß gelieferte Wärme durch kalorimetrische Vorrichtungen direkt gemessen[2] wird; die gelieferte mechanische Energie, wozu auch die durch die eigene Lokomotion geleistete Arbeit gehört, erfährt man aus dem Mehrverbrauch an Nahrungsstoffen gegenüber dem Nahrungsverbrauch in derselben Zeit im Zustande vollkommener Ruhe (bei gleichbleibendem Körpergewicht).[3] Zur Arbeitsleistung von 1 *mkg* sind für den Menschen beim Gehen auf horizontaler Bahn günstigsten Falls 7·5 Kalorien erforderlich; für einen Menschen von P *kg* Gewicht kommt beim Steigen bis zu einem h *m* vertikal über dem Ausgangspunkt liegenden Punkte außer diesem Verbrauch noch der aus der Formel Arbeit = Kraft × Weg zu berechnende in Betracht: 7·5 . P . h; der Energieverbrauch für das Gehen in der Ebene hat sich mit durchschnittlich 500 ÷ 600 Kalorien pro Kilogramm und Kilometer er-

[1]) Über die Definition der verschiedenen Kalorien siehe *Kohlrausch* [96] (oder auch [97]).

[2]) Über die Methoden siehe *Rubner* [55].

[3]) Methoden und Literatur bei *Caspari* und *Zuntz* im I. Bd. (3. Abt.) von *Tigerstedts* Handb. d. physiol. Methodik (S. 50 ff.).

geben. — Bezeichnet man die vom Körper gelieferten Energiemengen welche durch die Verbrennungswärmen der ausgeschiedenen Stoffe, durch die kalorimetrischen Methoden und durch Umrechnung der mechanischen Leistungen auf äquivalente Mengen Wärmeeinheiten bestimmt werden, als E_1, E_2, E_3 ..... (alles in Kalorien ausgedrückt), die vom Körper mit den Nahrungsstoffen (und durch die Atmung) aufgenommenen Energiemengen (ebenfalls in Kalorien ausgedrückt) als $-E'$, $-E''$, $-E'''$ ....., so ist die Summe aller zugeführten und die Summe aller abgegebenen Energiemengen gleich, die algebraische Gesamtsumme also gleich 0, $[E] = 0$. *Rubner*[1]) fand als Versuchsfehler bei der Bestimmung der abgegebenen Energiemengen ein Minus von nicht mehr als 0·59% der zugeführten.

Die zur Erhaltung des Stoffwechselgleichgewichtes in der Ruhe erforderliche Energiezufuhr ist bei gleichartigen Tieren von der Körpergröße abhängig, und zwar ist sie nicht dem Gewichte (p), sondern fast vollkommen der Körperoberfläche proportional. Wegen der bekannten Beziehung zwischen Oberfläche und Gewicht (vgl. S. 607) erhält man den auf die Oberflächeneinheit entfallenden Energieverbrauch durch Division des experimentell ermittelten Gesamtverbrauches durch $p^{2/3}$. Bei Hunden, die bei behaglicher Wärme im Käfig gehalten und nicht zu eiweißreiche Kost erhielten, ergab sich für die der Oberflächeneinheit entsprechende Körpermasse ein Verbrauch von ungefähr 120 kal.; für einen beliebigen Hund vom Gewichte p läßt sich also der Erhaltungsverbrauch mit $120\, p^{2/3}$ veranschlagen (*Caspari-Zuntz*, l. c. S. 50). Auf dieselbe Weise läßt sich der Verbrauch für den horizontalen Gang aus dem Körpergewicht berechnen: er beträgt, durch $p^{2/3}$ dividiert, pro 1 *m* Weg ca. 4 kal.; ein 14·2 *kg* schwerer Hund wird somit für 1000 *m* horizontalen Weges $14{\cdot}2^{2/3} \times 1000 \times 4$ kal. $= 5{\cdot}86 \times 4$ Kal. $= 23{\cdot}44$ Kal. verbrauchen (*Caspari-Zuntz,* l. c., S. 62).[2])

Den Energieaufwand, den die Unterhaltung des organischen Wachstums erfordert („Entwicklungsarbeit"[3]), hat *Tangl* durch Bestimmung der Verbrennungswärme von Eiern in bestimmten Stadien der Bebrütung (Abnahme der Verbrennungswärme mit fortschreitender Entwicklung) und *Rubner*[4]) an Bakterienkulturen, einerseits ebenfalls durch Ermittlung der Verbrennungswärme, andrerseits kalorimetrisch bestimmt. Bei einer Bakterienaussaat auf einer abgewogenen Menge Nähragar von bekanntem Trockengewicht ergab sich am Ende des Versuches, daß die Summe der Trockengewichte des Agars und der gewachsenen Bakterienmasse kleiner war, als das Trockengewicht der anfangs vorhanden gewesenen Nährstoffmasse. Der Fehlbetrag war im Energiewechsel aufgebraucht worden und stellt, in Kalorien ausgedrückt, den Energieumsatz dar, der dem ebenfalls in Kalorien angegebenen Werte der gewachsenen Bakterienmasse entspricht.

---

[1]) l. c. S. 152.

[2]) Es sei an dieser Stelle auf die sehr interessanten Berechnungen *A. Pütters* über den Stoff- und Energiewechsel der Fische hingewiesen [51].

[3]) Siehe *Przibram* [45], S. 27; Literatur bei *Rubner*, l. c. S. 218.

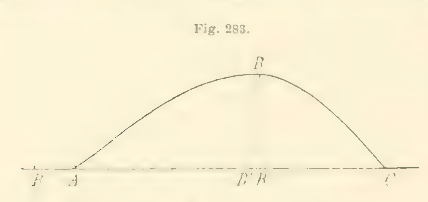
[4]) l. c. S. 218—221.

Von den Gesetzen, nach denen der Transport von Stoffen im Organismus vor sich geht, ist noch nicht viel nach exakten Methoden erforscht worden. Am zahlreichsten und erfolgreichsten waren die Untersuchungen auf dem Gebiete der Lehre vom Blutkreislauf, welche als hydrodynamisches Problem Gelegenheit zur Nachahmung der beobachteten Erscheinungen durch Modelle gab. Insbesondere hat diesen Weg *Isebree A. Moens* [36] eingeschlagen, um für die charakteristische Gestalt der Pulskurve eine Erklärung zu suchen. Auf pflanzenphysiologischem Gebiet hat die Bewegung der Flüssigkeiten in den Leitungsbahnen, obwohl bereits ausgedehnte Untersuchungen vorliegen, noch keine Bearbeitung in mathematischer Richtung gefunden, wohl aber die Bewegung des Wasserdampfes in den Spalträumen und seine Ausscheidung durch die Spaltöffnungen, besonders durch *O. Renner* [53], welcher ebenfalls die in Betracht kommenden Gesetze an Modellen studierte und durch Anwendung der gefundenen Formeln auf das durch Beobachtung von Transpirationsvorgängen an Pflanzen gewonnene spezielle Zahlenmaterial ihre Gültigkeit auch am lebenden Objekte nachwies. Die Abhandlungen dieser beiden Autoren sind hervorragende Beispiele der Erfolge, deren die mathematische Behandlung biologischer Probleme fähig ist; wegen ihrer zum größten Teil auf Berechnungen fußenden Darstellung sind sie zu kurzer Besprechung nicht geeignet, so daß wir uns mit der bloßen Erwähnung begnügen müssen.

4. Die Reizbarkeit.

Aufgabe der Reizphysiologie ist es, die infolge qualitativer und quantitativer Veränderungen der Lebensbedingungen bei einem Organismus wahrnehmbar werdenden Wirkungen zu untersuchen und die Abhängigkeitsgesetze, die zwischen den genannten Veränderungen (= Reizen) und deren Wirkungen (= Reizwirkungen) bestehen, zu erforschen.

Fig. 283.



Schema einer Muskelzuckungskurve.

R Beginn der Reizung (RA Latenzzeit). A Beginn, C Ende der Kontraktion. B der die stärkste Kontraktion darstellende Punkt der Kurve; dieser entspricht der Zeit AB', wenn ein Stirnhebel benützt worden ist; bei einem Hebel mit Seitenschreibung[1]) ist die Ordinate des Punktes B der Kreisbogen $B''B$, dessen Zentrum im Drehpunkt des Hebels liegt, die Abszisse also AB''. Um aus den durch die Hebelwirkung vergrößert aufgezeichneten[2]) Ordinaten die Größe der Exkursion, die das freie Muskelende ausführt, zu erfahren, ist Umrechnung aus dem Längenverhältnis der beiden Hebelarme erforderlich. (Die nach C folgenden Nachschwankungen sowie der Verkürzungsrückstand sind als nicht zur Zuckungskurve gehörig weggelassen worden.)[3])

In der Tierphysiologie wurde am häufigsten und genauesten die elektrische Reizung des Muskels untersucht. Die Messung der Reizwirkung ist wegen der Schnelligkeit ihres Verlaufes bloß auf dem Wege der Selbstregistrierung möglich. Es ergibt sich die Kurve einer ungleichförmigen Bewegung (Fig. 283). Der von dem einen Endpunkt des Muskels gegenüber dem an-

[1]) Über tangentiale (= Bogen- oder Seiten-) und radiäre (= Stirn-) Schreibung s. *Frank* [15], S. 23—25.

[2]) Über die Zeichnung von Kurven in natürlicher Größe s. *Frey* [17], S. 91.

[3]) Über die Ausmessung von Muskelkurven s. *Frey* [17], S. 109 ff.

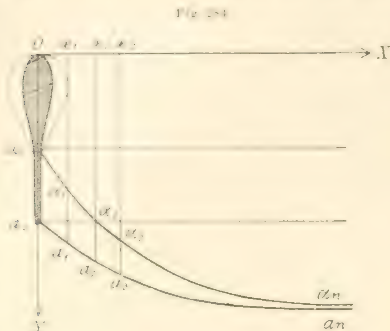
deren, fixierten, zurückgelegte Weg ist B'B + |BB'|, die dazu notwendig gewesene Zeit (Zuckungsdauer) AC (von der Latenzzeit RA abgesehen). Die Geschwindigkeit der Bewegung ist um so größer, je steiler der Aufstieg oder Abfall der Kurve ist. Alle diese Verhältnisse lassen sich auch durch eine Formel ausdrücken, in der sich der zurückgelegte Weg y (die jeweilige Zuckungshöhe) als Funktion der Zeit t darstellt: $y = f(t)$; dann ist die Kontraktionsgeschwindigkeit y' der Differentialquotient des Weges nach der Zeit: $y' = \frac{dy}{dt}$. Durch Bestimmung zahlreicher Werte für y', welche als Ordinaten zu den entsprechenden t-Werten aufzutragen sind, erhält man ein Bild vom wechselnden Verlauf der Geschwindigkeit: die Geschwindigkeitskurve.[1])

Unsere bisherige Betrachtung beschäftigte sich bloß mit der mathematischen Beschreibung (durch Kurve und Formel) der Wirkung eines Reizes auf einen Muskel im allgemeinen. Die zahlreichen Abhängigkeitsverhältnisse, die zwischen Reizwirkungen einerseits und den Intensitäts- und Zeitverhältnissen des Reizes, sowie den begleitenden Faktoren, wie Temperatur, Feuchtigkeit u. dgl. andrerseits bestehen, sind fast ausschließlich graphisch untersucht worden; die rechnerische Auswertung der gefundenen Gesetze stößt oft auf mancherlei Schwierigkeiten, unter denen dem wechselnden Verhältnis zwischen Länge und Spannung des Muskels wegen seiner Kompliziertheit[2]) eine besondere Bedeutung zukommt. Läßt man elektrische Reize von verschiedener, nicht zu großer Intensität auf einen isolierten Muskel bei gleicher Belastung einwirken, dann ist nach *A. Fick* die Hubhöhe gerade proportioniert der Reizstärke. Verändert man aber bei gleichbleibender Reizstärke die Belastung, dann läßt sich das Abhängigkeitsverhältnis der Hubhöhe h von der Belastung P nicht durch eine einfache Formel geben. Man würde erwarten, daß bei stärkerer Belastung die Hubhöhe etwa so abnähme, daß die geleistete Arbeit A dieselbe bliebe, also $A = Ph = \text{konst.}$ Infolge der bei wachsender Belastung ebenfalls, aber nicht proportional zunehmenden Dehnung muß bei jeder Belastung die Länge des Muskels auch in der Ruhe bestimmt werden. *Hermann* entwirft zu diesem Zwecke für verschieden abgestufte Belastungen eine Dehnungskurve des ruhenden und des gereizten Muskels und erhält die Hubhöhe als Differenz der Ordinaten der derselben Belastung entsprechenden Punkte der beiden Kurven (Fig. 284). Es handelt sich um eine relativ einfache Bestimmung, da bloß die jeweilige Verkürzung des Muskels, nicht aber auch die Zuckungsdauer gesucht wird. Will man die Abhängigkeit beider Größen von einer Veränderlichen darstellen, so wird man ebenfalls für jede derselben ein eigenes Gesetz aufstellen. Bei verschiedenen Temperaturen nimmt die Muskelkurve die Formen an, welche Fig. 285 zeigt; aus ihnen erhält man als Abhängigkeitsver-

[1]) Ausführung einer solchen Berechnung bei *Araky* [3], S. 91.
[2]) Siehe *v. Frey* [17], S. 92 (Literaturangaben).

hältnis der Zuckungshöhe von der Temperatur die zweigipfelige Kurve der Fig. 286, für die Zuckungsdauer bei verschiedenen Temperaturen eine Kurve von hyperbelartigem Verlauf (Fig. 287).

Fig. 284.



Bestimmung der Hubhöhen aus der Ordinatendifferenz der Dehnungskurven (nach *Hermann*[1]), modifiziert).

Oa und $O\alpha$ Länge des unbelasteten Muskels, ruhend und gereizt.

$x_1 a_1$, $x_2 a_2$, $x_3 a_3$ . . . Länge des ruhenden Muskels bei der Belastung x_1, x_2, x_3 . . .

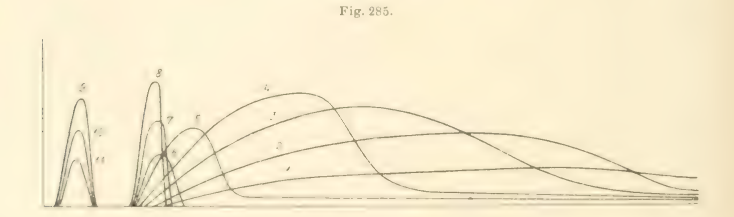
$x_1 \alpha_1$, $x_2 \alpha_2$, $x_3 \alpha_3$ . . . Länge des Muskels bei der jeweilig gleichen Belastung gereizt.

$a\alpha$ Hubhöhe des unbelasteten Muskels, $a_1 \alpha_1$ $a_2 \alpha_2$ . . . Hubhöhen des belasteten Muskels.

Die Untersuchung der Wirkungen, welche qualitativ und quantitativ verschiedene elektrische Reize auf Muskeln ausüben, haben zur Aufstellung zahlreicher Gesetze geführt, ohne daß man, wie es scheint, bisher an ihre zahlenmäßige Formulierung geschritten wäre.

Eine ähnliche Rolle, wie in der Tierphysiologie das Studium der Wirkung elektrischer Schläge auf die kontraktile Substanz, spielt in der Pflanzenphysiologie die Untersuchung der Wirkung, welche von einem Lichtstrahl oder von der Schwerkraft auf wachsende Pflanzenteile ausgeübt wird. Man hatte früher die Anschauung, daß die Pflanze im Gegensatz zum tierischen Organismus auf Reize sehr langsam reagiere. Denn

Fig. 285.

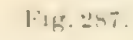


Verlauf der Muskelzuckungskurve bei verschiedenen Temperaturen.
(Nach *O. Weiß*[2], mit veränderter Bezeichnung.)
Den Kurven *1*, *4*, *6*, *8*, *11* entsprechen die Temperaturen −5°, 0°, 19°, 30°, 42°. (Für die nicht genannten Kurven ist die Temperatur aus dem Original nicht zu entnehmen.)

[1]) Lehrbuch der Physiologie. Berlin 1900, Verlag Aug. Hirschwald, S. 278, Fig. 37.

[2]) Allgemeine Physiologie der Muskeln und Nerven in *Zuntz-Loewy*, Lehrbuch der Physiologie des Menschen. Leipzig 1909, F. C. Vogel, S. 95, Fig. 56.

wenn ein im dunklen wachsendes Pflanzenorgan, etwa ein Keimling, von einer Seite mehr oder weniger lang belichtet wird, bedarf es, je nach der Stärke und Dauer der Belichtung, noch einer gewissen Zeit (Induktionszeit), bis man die Krümmung gegen die Richtung, aus welcher das Licht einfiel — positiven Heliotropismus — wahrnimmt. Für die Minimalzeit, welche notwendig ist, damit bei gegebener Reizstärke ein Pflanzenteil überhaupt noch eben merklich reagiere, ist der Ausdruck Präsentationszeit in Gebrauch. Die Aufgabe, die Abhängigkeitsverhältnisse der Präsentationszeit von der Intensität des einfallenden Lichtes zu ermitteln, hat *P. Fröschel* [19, 20] gelöst. Er setzte Keimlinge in der Dunkelkammer den Strahlen einer stets gleichbleibenden schwachen Lichtquelle von bekannter Intensität aus; da die Versuchspflänzchen in ver-


Fig. 287.

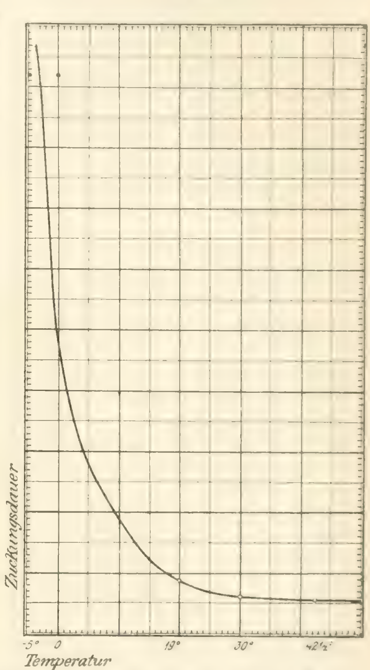
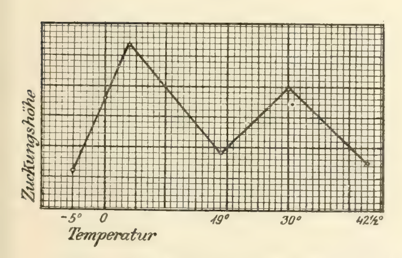


Fig. 286.



Gesetz der Abhängigkeit der Höhe und der Dauer einer Muskelzuckung von der Temperatur. Von den beiden ersten Größen wurden fünf Werte aus Fig. 285 im gleichen Maßstabe als Ordinaten in je ein neues Koordinatensystem eingetragen, mit den entsprechenden Temperaturen als Abszissen.
(Für die Zuckungsdauer der Kurven *1* und *4*, die aus Fig. 285 nicht vollständig zu ersehen ist, wurde angenommen, daß der Versuch sie in gleicher Größe ergeben hatte, und die Kurve in Fig. 287 zwischen die beiden Punkte gelegt.)

schiedenen, genau gemessenen Entfernungen von der Lichtquelle standen, wirkten auf sie verschiedene Lichtintensitäten ein, und zwar, da erstere sich wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_4$ verhielten, war das Verhältnis der Lichtintensitäten 1:4:16. In zahlreichen Versuchsreihen wurden in jeder der drei Entfernungen Versuchspflanzen während verschieden langer Zeiten (${}^1/_2$—15 Minuten) den Lichtstrahlen ausgesetzt, und beachtet, welches die kürzeste

eben noch zur Reaktion führende Zeit in jeder der drei Entfernungen war. Diese Präsentationszeiten als Ordinaten und die entsprechenden, aus den Entfernungen berechneten Lichtstärken als Abszissen aufgetragen, ergaben eine Kurve, welche mit großer Wahrscheinlichkeit als gleichseitige (auf die Asymptoten als Koordinatenachsen bezogenen) Hyperbel anzusehen war, eine Annahme, die in der Folge durch zahlreiche Versuche als richtig erwiesen wurde. Infolgedessen ist das Abhängigkeitsgesetz zwischen Lichtintensität (I) und Präsentationszeit (t) durch die Formel $I.t =$ konst. gegeben. Der spezielle Wert der Konstanten ist für die untersuchte Pflanzenart charakteristisch. *Fröschel* schlägt die Angabe seines reziproken Wertes als Maß für die Empfindlichkeit vor. Denn je empfindlicher ein Organ ist, desto kleiner wird bei gegebener Reizintensität (I) die Präsentationszeit (t) sein und somit auch die Konstante ($k = I.t$), desto größer also deren reziproker Wert $\left(\frac{1}{k}\right)$.

Das Abhängigkeitsgesetz zweier Variabler, konstante Produkte zu bilden, fand *A. Maillefer* [33] auch bei seinen Versuchen über die Wirkung der Zentrifugalkraft auf Keimpflanzen. Sein Apparat ermöglichte es, die Stellung der Versuchspflanzen automatisch so zu verändern, daß sie während der Rotation abwechselnd, während ebenfalls willkürlich einstellbarer Zeiten in verschiedene Entfernungen von der Drehachse gebracht wurden, also verschieden starken Zentrifugalkräften ausgesetzt waren, wobei sie gleichzeitig bei jeder Stellungsveränderung auch so gedreht wurden, daß die entgegengesetzte (um 180° verwendete) Flanke peripher zu liegen kam. Bei einem gewissen Verhältnis zwischen den Zentrifugalkräften und den entsprechenden Einwirkungszeiten hoben die entgegengesetzten Wirkungen einander auf und es kam keine Krümmung zustande, und zwar fand sich bei der Messung der Entfernungen, daß das der Fall war, wenn die Kräfte (f_1 und f_2) den entsprechenden Zeiten (t_1 und t_2) verkehrt proportional waren: $f_1 : f_2 = t_2 : t_1$ oder $f_1 t_1 = f_2 t_2$. Weitere Formeln leitete *Maillefer* aus dem Zahlenmaterial anderer Autoren (*Bach, Czapek*) ab. Aus den Tabellen *H. Bachs* [5], der die Zentrifugalkraft in ihrem Verhältnis zur Schwerkraftbeschleunigung g angab[1]), konstruierte er eine Kurve, die er als gleichseitige Hyperbel ansah, und deshalb als Abhängigkeitsgesetz $xy = a$ oder $y = \frac{a}{x}$ annahm, welch letztere Formel er aber zur Verallgemeinerung durch $y = \frac{a}{x^b}$ ersetzte. Da sich beliebig viele x- und y-Werte experimentell bestimmen lassen, ist die Aufgabe der Berechnung von a und b überbestimmt; ihre vorteilhaftesten Werte können durch ein Ausgleichungsverfahren[2]) ermittelt werden. Durch Substitution von y durch

[1]) Über die Ausführung derartiger Berechnungen siehe auch *Salpeter* [76], S. 87—89.

[2]) *Maillefer* benutzte eine von *Palin Elderton* angegebene Methode ("Frequency curves and correlation, London 1905).

die den Zentrifugalkraftwerten x entsprechenden Präsentationszeiten erhielt *Maillefer* für b annähernd 1, so daß die Formel ihre ursprüngliche Gestalt $xy = a$ wieder annahm. Der spezielle Wert von a ist eine für die untersuchte Art charakteristische Konstante. Bezeichnet man eine als Maß oder als Vielfaches der (als Einheit angenommenen Erdschwerkraft g ausgedrückte Fliehkraft als f, die entsprechende Präsentationszeit als P, so erhält man für letztere $P = \frac{a}{f}$; als Präsentationszeit p_1 der Erdschwere[1]) würde sich somit, da dann $f = 1$ wäre, $p_1 = a$, also die Konstante selbst ergeben. Man kann deshalb in der früheren Formel a durch p_1 ersetzen, wodurch sie in $P = \frac{p_1}{f}$ oder $Pf = p_1$ übergeht; in dieser Gestalt drückt sie die Beziehungen aus, die zwischen einer beliebigen Fliehkraft, ihrer Präsentationszeit und der Präsentationszeit der Schwerkraft bestehen.

Entsprechend der für die Präsentationszeit P geltenden, aus $y = \frac{a}{x^b}$ abgeleiteten Formel nahm *Maillefer* für die Reaktionszeit R[2]) einer Fliehkraft f die Formel $R = \frac{a}{f^b}$ an, wobei sich für a wieder eine charakteristische Konstante, für b aber ein von 1 verschiedener Wert ergab, und zwar sowohl bei Verwendung der experimentell gefundenen Zahlen, die *Bach*, als auch jener, die *Czapek* mitteilt, annähernd 0·2; wegen $f^{0\cdot2} = f^{\frac{1}{5}} = \sqrt[5]{f}$ wird die Reaktionszeit durch $R = \frac{a}{\sqrt[5]{f}}$ ausgedrückt.

Die oben erwähnte ältere Anschauung von der langen Zeit, welche Pflanzen brauchen, um auf Reize durch Wachstumsbewegungen zu reagieren, hat sich, wie *Warwara Polowzow* [43] und vor ihr N. *Moissew* [57] zeigten, als irrig erwiesen; denn beobachtet man einen heliotropisch oder geotropisch gereizten Pflanzenteil anstatt mit unbewaffnetem Auge mit dem Mikrometer des Horizontalmikroskops, so nimmt man sofort[3]) mit dem Einsetzen des Reizes auch den Beginn der Reaktion wahr. Mit Hilfe dieser Methode hat *Maillefer* bei seinen neuerlichen Versuchen [54] sehr bemerkenswerte Erfolge erzielt. Die bei Ausschluß von Licht gezogenen Keimpflanzen wurden in einem lichtdichten Kasten in die Horizontallage gebracht und durch ein Fenster mit gelben Lichtfiltern, hinter denen, wie

---

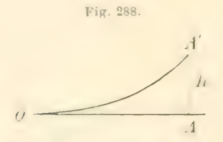
[1]) Minimalzeit, während welcher die Pflanzenachse horizontal gelegt sein mußte, damit nach Ausschaltung der Schwerkraft (durch langsame Rotation um eine horizontale Achse auf dem Klinostaten) eine eben noch wahrnehmbare Krümmung eintrate.

[2]) = die zwischen Beginn der Reizung und eben wahrnehmbar werdender Reaktion verfließende Zeit.

[3]) Nach *Bach* ([5] Kap. VII) gibt es auch bei dieser Versuchsanordnung eine, wenn auch kürzere Reaktionszeit.

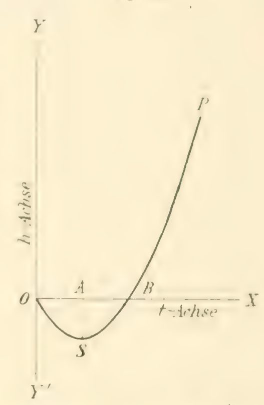
durch Versuche festgestellt wurde, Pflanzen selbst nach einem Tage noch keinen Phototropismus zeigten, während des Zeitraumes einer Stunde alle fünf Minuten mit dem Horizontalmikroskop beobachtet. Die Abweichungen h[1] (Fig. 288) von der Horizontalen als Ordinaten und die entsprechenden Expositionszeiten als Abszissen aufgetragen, ergaben gebrochene Linien, deren Gesamtverlauf ungefähr dem der Kurve in Fig. 289 entsprach. Unerwarteter Weise krümmten sich nämlich die Pflanzen anfangs nach abwärts — positiv geotropisch —, die h-Werte sind also als negative Zahlen aufzufassen und die entsprechenden Ordinaten in den vierten Quadranten zu verlegen. Bald aber nahm die Abwärtskrümmung wieder ab (bei Erreichung des Punktes S) und ging nach vorübergehender Wiederherstellung der Horizontallage (beim Punkte B; $h = 0$) in eine schnell zunehmende Aufwärtskrümmung (h-Werte positiv) über. Die Betrachtung der Figur lehrt, daß jedem Punkte des Kurvenstückes OS auf dem Kurvenstücke SB ein Punkt entspricht, der die gleiche Entfernung von OX hat[2]; jedem h-Werte entsprechen somit zwei t-Werte, das Abhängigkeitsverhältnis $h = f(t)$, oder die Formel der die beobachtete Erscheinung

Fig. 288.



OA Die Pflanzenachse bei Beginn des Versuches. OA' Pflanzenachse geotropisch gekrümmt. AA' Abweichung von der Horizontalen.

Fig. 289.



Schematische Kurve der Abhängigkeit des Grades der geotropischen Krümmung von der Zeit der Einwirkung der Schwerkraft.

charakterisierenden Kurve wird also wahrscheinlich durch eine quadratische Gleichung ausdrückbar sein. *Maillefer* hält sie nach ihrem Verlauf für eine Parabel, die durch den Ursprung geht, und legt ihr die Formel bei: $h = at + bt^2$.[3] Die Aufwärtsbewegung wurde an der Pflanzenspitze beobachtet, und da

[1]) Mittelwerte der Abweichungen, die bei einer größeren Anzahl von Exemplaren annähernd gleicher Längen, bei denen der Versuch bei gleicher Temperatur ausgeführt wurde, sich einstellten.

[2]) Dasselbe gilt für das Kurvenstück BP und eine über O in den zweiten Quadranten reichende Verlängerung des Kurvenstückes SO, welche nur deshalb nicht in Betracht kommt, weil die entsprechenden t-Werte negativ sind, also einer vor Beginn des Versuchs liegenden Zeit entsprechen würden, was im vorliegenden Falle, als widersinnig, nicht diskutierbar ist.

[3]) Über diese Formel siehe Anmerkung 3 auf S. 663.

längere Pflanzen bei gleicher Krümmung größere Exkursionen beschreiben als kürzere, wurden die Versuchsobjekte in Gruppen von je annähernd gleicher Länge geteilt und jede Gruppe gesondert untersucht. Ferner wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Aus einer größeren Anzahl von experimentell bestimmten Werten für h und den entsprechenden Zeitwerten t ließen sich die Konstanten a und b für jedes Längenintervall[1] bei verschiedenen Temperaturen durch Ausgleichungsrechnung bestimmen. Aus den zahlreichen Tabellen seien einige a- und b-Werte für die oberen und unteren Längen- und Temperaturgrenzen mitgeteilt:

Für a fand sich:

	bei 15°	bei 27°
für die Länge 10 *mm*	+ 0·0002	— 0·0010
„ „ „ 30 „	+ 0·0100	0·0542

Für b bei denselben Temperaturen und für dieselben Längen:

	+ 0·00009	+ 0·00024
	+ 0·00001	+ 0·00170

Auf die gesetzmäßigen Beziehungen, welche zwischen den verschiedenen Längen und Temperaturen und dem für sie jeweils charakteristischen Werte der beiden Konstanten bestehen, wollen wir hier nicht näher eingehen, sondern bloß erwähnen, daß sowohl a als auch b Maße für die Reizbarkeit der Pflanze darstellen, das (vorwiegend negative) a für die Schnelligkeit der zu Beginn der Reaktion stattfindenden Bewegung der Pflanze nach abwärts, das b für die Stärke der Aufwärtskrümmung.

Die Gleichung $h = at + bt^2$ drückt den Weg (h) aus, den ein Punkt (die Pflanzenspitze) zu beliebigen Zeiten (t) eines begrenzten[2] Zeitraumes bezüglich der Horizontalebene, von der die Bewegung ausging, zurückgelegt hat. Die gleichzeitig vor sich gehende Horizontalbewegung (also bezüglich einer auf der Pflanzenachse senkrecht stehenden durch die Lage der Spitze im Raume zu Anfang der Bewegung gehenden Vertikalebene) infolge des Wachstums kommt hierbei als nicht zum untersuchten Problem gehörend und dasselbe auch nicht beeinflussend nicht in Betracht. Bildet man den Differentialquotienten des Weges nach der Zeit[3], $\frac{dh}{dt} = a + 2bt$, so erhält man die Geschwindigkeit der Bewegung. Der zweite Differentialquotient hat bekanntlich ebenfalls eine physikalische Bedeutung: er stellt die Beschleunigung einer Bewegung dar. Aus $\frac{d^2h}{dt^2} = 2b$ folgt, daß 2b als „geotropische Beschleunigung“ (*Maillefer*) aufzufassen ist.

---

[1]) Intervall im Sinne der Kollektivmaßlehre gebraucht

[2]) Diese Einschränkung gilt nur für den physiologischen Versuch; vom mathematischen Standpunkte aus können h und t jeden rationalen Wert annehmen, da die durch die Gleichung ausgedrückte Kurve sich beiderseits (in der Figur über die Punkte O und P hinaus) ins Unendliche erstreckt.

[3]) Wir folgen hier, wenn auch auf dasselbe Endziel hinstrebend, nicht ganz den Ausführungen der Originalabhandlung.

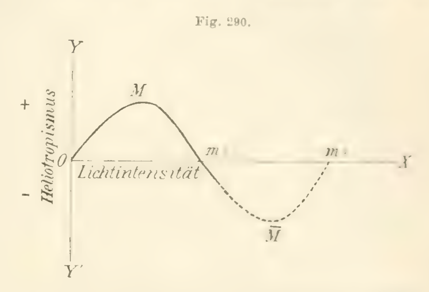
Was man bisher als Reaktionszeit bezeichnet hat, kann nicht mehr als absolutes Maß für den Reizvorgang gelten, höchstens als relatives, für die Zeit, welche zwischen dem Beginn des Reizanlasses und der Erreichung eines bestimmten Grades des Reaktionserfolges verfließt — in den besprochenen Versuchen: bis zur Erreichung des mit unbewaffnetem Auge eben wahrnehmbar werdenden Krümmungsstadiums —, während in der Tat die Reaktion, wenn auch dem beobachtenden Auge nicht kenntlich, schon seit längerer Zeit im Gange war. Zum Ersatz ist als Maß die Geschwindigkeit der Reaktion zu verwenden. In ähnlicher Weise werden wohl auch die Begriffe der Induktions- und Präsentationszeit zwar nicht ganz aufzulassen, aber anders zu begrenzen sein, denn auch sie fassen in der gegenwärtigen Definition als Anfangspunkt der Reaktion einen für ihren Verlauf ganz gleichgültigen, von der zufälligen Unterschiedsempfindlichkeit des unbewaffneten menschlichen Auges abhängigen Punkt auf.

Verworn [63] rechnet zu den Reizen auch die Wirkung von Agentien, welche Lebenserscheinungen herabsetzen, wie die Narkotika, eine Ansicht, die manchem, der mit dem Begriffe der Reizung nur den der Erregung, also der Steigerung von Lebenserscheinungen verknüpft, befremdend erscheinen mag. Dem mathematisch denkenden Physiologen aber, der gewohnt ist, seine Beobachtungsresultate nicht bloß ihrem absoluten Werte nach zu vergleichen, sondern ihnen auch, wenn erforderlich, ein bestimmtes Vorzeichen beizulegen, je nach der „Richtung" — sei diese zeitlich, oder räumlich, oder quantitativ —, in welcher ein Lebensvorgang im Vergleiche zu dem als Normalverhalten (Ruhelage, Nullpunkt) aufgefaßten verläuft, wird es nicht zweifelhaft sein, daß *Verworns* Auffassung die richtige ist. Unter den chemischen Agentien, welche eine Lebensäußerung, z. B. das Wachstum, herabsetzen (Gifte), gibt es bekanntlich auch solche, die in sehr geringer Konzentration wachstumsfördernd, also als Reizmittel wirken (z. B. Schwermetallsalze und andere Verbindungen als Förderer des Pilzwachstums, *Richards* [54]; desgleichen Kokain und Morphium [l. c.]; vgl. das Exzitationsstadium bei der Narkose). Es ist deshalb kein Grund vorhanden, die schon bei etwas höherer Konzentration auftretenden hemmenden Wirkungen als etwas von den Reizen verschiedenes aufzufassen. Außerdem findet sich ja ein ganz ähnliches Verhalten auch bei anderen Reizanlässen vor. Die heliotropische Krümmung mancher Pflanzen nimmt bei stärkerer Lichtintensität nur bis zu einem gewissen Grade zu; steigt die Lichtintensität noch weiter, so hat sie eine geringere Reizwirkung und bei einer gewissen Maximalstärke überhaupt keine mehr zur Folge. Diese Maximalintensität liegt für manche Pflanzen (z. B. Phycomyces[1]) ziemlich niedrig, so daß sie leicht noch überboten werden kann, und dann tritt wieder eine Reizung ein, aber in entgegengesetzter Richtung: die Pflanze krümmt sich von der Richtung der Lichtquelle weg. Würde man die Lichtintensitäten auf eine Abszissenachse auftragen, die Stärke der heliotropischen Krümmung

[1] Nach *Oltmanns*, Flora 75 (1892) u. 83 (1897).

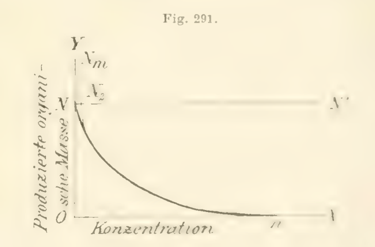
in irgend einem Maß, z. B. als Größe des Neigungswinkels mit der Vertikalen auf die Ordinatenachse (Fig. 290), so würde man eine bei einem Minimum (O) beginnende, über ein Maximum (M) zu einem zweitem Minimum (m), Wiedererreichung der Nullinie OX) gelangende Kurve erhalten, welche endlich unter die Abszissenachse (da nun negativer Heliotropismus die Ablenkungsrichtung der Pflanzenachse der früheren entgegengesetzt ist) hinabsteigt, und sie würde vielleicht [1] ein zweites Maximum ($\bar{M}$) und endlich einen dritten Nullpunkt (m_3) erreichen. Der Einfluß eines Giftes auf einen Lebensvorgang, etwa auf das Wachstum, würde entsprechend der fallenden Lebenstätigkeit bei steigender Konzentration durch eine fallende Kurve (Fig. 291 Nn) (analog dem Kurvenstück $m_2\bar{M}$ der vorigen Figur) ergeben, wenn die jeweilige Konzentration als Abszisse, das für den Grad der Lebenstätigkeit gewählte Maß, etwa die in gleichen Zeiträumen zustande gekommene Größe der Versuchsobjekte oder (nach dem Vorgang *Richards'* bei Untersuchungen an Pilzen, l. c.) deren Gewicht als Ordinaten aufgetragen werden. Diese Kurve erfährt in ihrem Anfangsstück eine Korrektur, wenn man die Versuche mit ganz geringen Konzentrationen beginnt. *Richards* hat bei Pilzen schon durch Zusatz von nur 0·0005% $ZnSO_4$ zur Nährlösung eine deutliche Förderung des Wachstums beobachtet, bei 0·003% eine Verdopplung der Pilzmasse gegenüber der Norm (Wachstum in $ZnSO_4$-freier Nährlösung); eine weitere Steigerung des Gehaltes an $ZnSO_4$ aber war schädlich. Somit bildet letztere Konzentration den Maximalpunkt N_m der Kurve, von wo letztere herabsteigt und irgendwo sich mit der ursprünglich angenommenen Kurve Nn

Fig. 290.



Schematische Darstellung des Überganges des positiven Heliotropismus in negativen bei Überschreitung einer gewissen Lichtintensität.

Fig. 291.



Schematische Darstellung der Giftwirkung verschiedener Konzentrationen.
Nn Kurve der hemmenden Wirkung, NN_mN_2 Kurve der fördernden Wirkung sehr geringer Konzentrationen.

[1]) Nach den Ausführungen *L. Josts* in der 1. Aufl. (1904) seiner Pflanzenphysiologie, S. 571 (vgl. Anm. 4 auf S. 664).

vereinigt; hierbei muß sie an einer Stelle die Nullinie NN' (welche hier nicht, wie in Fig. 290 mit der Abszissenachse zusammenfällt, weil das Normalverhalten hier nicht die Reaktionslosigkeit, also Null, sondern eine bestimmte positive Größe ON, das Wachstum innerhalb einer bestimmten Zeit in giftfreier Nährlösung bedeutet) erreichen, beim Punkte N_2, so daß dieser dem Punkte m_2 der vorigen Figur vergleichbar ist, während das Kurvenstück NN_4N_2 gleichsam eine positive Reaktion im Gegensatz zu dem einer negativen Reaktion entsprechenden Kurvenstück N_2n darstellt. Ein Anstieg des letzteren gegen die Nullinie, ähnlich dem allerdings ohnehin vorerst bloß hypothetischen Stück Mm_3, ist natürlich vollkommen ausgeschlossen, da n das Minimum der Konzentration darstellt, bei welcher überhaupt kein Wachstum mehr möglich ist.

Ob man die hemmenden oder fördernden Einwirkungen mancher Agentien (Gifte) vorwiegend auf das Wachstum, die erregenden oder lähmenden einiger von ihnen (Narcotica) auf die verschiedensten Lebensfunktionen teilweise oder insgesamt den Reizen zurechnen will oder nicht — sicher ist, daß man sie insgesamt vom Standpunkte der Reizphysiologie aus behandeln und verstehen kann. Die Aufstellung exakt gefaßter Gesetze für die Abhängigkeitsverhältnisse der drei Hauptvariabeln, Reizintensität, Reizdauer, Reizwirkung, scheint man zwar noch nicht versucht zu haben, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß ähnliche Gesetze, wie sie für die heliotropische und geotropische Reizung gelten und zum Teil für andere Reize als gleichfalls geltend schon nachgewiesen wurden, auch für die Wirksamkeit chemischer Agentien bestehen. Andeutungen zur Ausführung derartiger Untersuchungsreihen finden sich in der Literatur vor, die Autoren haben aber nicht versucht, ihre Ergebnisse in mathematische Form zu kleiden, zumal sie sich ein anderes Ziel als die Subsumierung der von ihnen beobachteten Erscheinungen unter allgemein gültige reizphysiologische Gesetze gesteckt hatten. Wenn *Brooks*[1]) Pilzsporen eine begrenzte Zeit lang der Giftwirkung aussetzte und sie dann in giftfreie Nährlösung zurückbrachte, und die kürzeste Einwirkungszeit bestimmte, welche zur Abtötung der Sporen ausreichte, so hat er die Minimalzeit bestimmt, welche genügte, um nach dem Aufhören des Reizes den Eintritt einer bestimmten Wirkung zu erzielen, somit eine Art Präsentationszeit. Wenn aber *Zehl* [72] Pilzsporen dauernder Giftwirkung aussetzte und die „Grenzkonzentration" für die Keimung suchte, d. h. die stärkste Konzentration, bei welcher eben noch überhaupt eine Keimung möglich ist, so hat er nichts anderes getan als von den drei in Betracht kommenden Variablen: 1. Reizintensität (= Giftgehalt der Lösung, Konzentration), 2. Reizdauer, 3. Reizwirkung (Grad der Keimung) für die dritte einen bestimmten Wert festgesetzt (eben noch mögliche Keimung), sie somit zur Konstanten gemacht, und bei mehrfacher Ausführung des Versuches mit verschiedenen Werten der ersten

[1]) Zit. nach *Zehl* [72], S. 151 f.

(unabhängigen Variablen) die zweite (abhängige) automatisch die durch das Naturgesetz geforderte Größe erlangen lassen; er hat somit die Versuche nicht anders ausgeführt, als ob er eine Reaktionszeit hätte bestimmen wollen.

Eine praktische Anwendung hat die Ermittlung der Relation Reizintensität—Einwirkungsdauer für die Zwecke der Desinfektion gefunden. Die beiden Variablen sollen so gewählt werden, daß zu einem gegebenen Werte der Unabhängigen (= Konzentration des Desinfektionsmittels) der Minimalwert der Abhängigen (= Zeitdauer der Einwirkung) gesucht wird, der eben einen bestimmten Erfolg (= Abtötung der Mikroorganismen) nach sich zieht. *B. Krönig* und *Th. Paul* [25] arbeiteten eine Methode[1] aus, durch deren Anwendung es möglich ist, Bakterien oder ihre Sporen eine Zeitlang der Giftwirkung einer Lösung auszusetzen und nachher derselben wieder vollständig zu entziehen, so daß die Zahl der überlebenden bei gleichmäßiger Aussaat auf Platten durch die Anzahl der im gegebenen Zeitraum sich entwickelnden Kolonien bestimmt werden kann. Die Konzentration der Giftlösung wurde durch die Anzahl Liter angegeben, in der bei der jeweilig benützten Verdünnung 1 Mol des Giftstoffes enthalten wäre (n-litrige Lösung: eine Grammolekel [= 1 Mol] des gelösten Stoffes wäre in n Litern der Lösung enthalten), und zwar empfehlen die Autoren Konzentrationen, die aus der 1-litrigen Lösung durch Multiplikation mit Potenzen von 2 (also $^1/_4$-litrige, $^1/_2$-, 1-, 2-, 4-, 8-, ... litrige Lösungen) zu berechnen sind. Bezüglich der Abhängigkeit der zutage tretenden Desinfektionswirkung verschiedener Konzentrationen von der Einwirkungsdauer (bei gleicher Temperatur) teilen sie von *K. Ikeda* ausgeführte Berechnungen mit (l. c. S. 95—101). Letzterer fand, daß zwischen der Anzahl der überlebenden Sporen und der Verdünnung des Mittels, wenn die Zeit, die bei der Verdünnung v notwendig ist, um die Zahl der lebenden Sporen auf n herabzudrücken, durch $t_{n.v}$ bezeichnet wird, folgende Verhältnisse bestehen:

$$\frac{t_{n.2v}}{t_{n.v}} = \frac{t_{n'.2v}}{t_{n'.v}} \text{ und } \frac{t_{n.2v}}{t_{n'.2v}} = \frac{t_{n.v}}{t_{n'.v}};$$

für die Quotienten fand er einen annähernd konstanten Wert, ungefähr 1·70; da $t_{n.2v} = t_{n.v} \cdot 1{\cdot}70$ ist, ergibt sich, wenn man von $v = 16$ ausgeht:

$$\begin{aligned} t_{n.2 \times 16} &= t_{n.16} \cdot 1{\cdot}70 \\ t_{n.4 \times 16} &= t_{n.2 \times 16} \cdot 1{\cdot}70 = t_{n.16} \cdot 1{\cdot}70^2 \\ t_{n.8 \times 16} &= \quad . \quad . \quad . \quad . = t_{n.16} \cdot 1{\cdot}70^3 \\ &\;\vdots \\ t_{n.2^m \times 16} &= \quad . \quad . \quad . \quad . = t_{n.16} \cdot 1{\cdot}70^m. \end{aligned}$$

---

[1]) Der Grundgedanke derselben (von *Th. Paul* in [illegible] anderweitig [illegible] mitgeteilt) ist folgender: Es wird eine Bakterienaufschwemmung von bestimmtem Gehalt hergestellt und die Bakterien an eine bestimmte Anzahl von Tariergranaten von gleicher Größe angetrocknet, mit letzteren eine bestimmte Zeit in die Desinfektions-

also bei 2^m-facher Verdünnung muß, um dieselbe Anzahl überlebender Sporen zu erzielen, das Mittel die $1\cdot70^m$-fache Zeit einwirken.

So interessant diese und die folgenden, hier nicht wiedergegebenen Berechnungen und Überlegungen der Originalabhandlung auch sind, so möge doch darauf hingewiesen werden, daß die graphische Darstellung „Einwirkungsdauer in Minuten — Anzahl der überlebenden Sporen“ für jede Konzentration besser zur Erkenntnis der Gesetzmäßigkeit führt, da sich jedesmal eine dem Gesamtverlaufe einer gleichseitigen Hyperbel im allgemeinen folgende Kurve ergibt, so daß das Abhängigkeitsverhältnis der beiden genannten Variablen sich schon ohne Berechnung als eine Art verkehrter Proportionalität erweist. Mit der Frage, wieso es kommt, daß die Beobachtungswerte die Probe auf die verkehrte Proportionalität — Konstanz der Produkte beider Glieder jedes Wertepaars — nicht zu bestehen scheinen, so daß *Th. Paul* [39] geradezu sagen kann (S. 42), „die Zeit, welche zur Abtötung der Bakterien nötig ist“, ist „nicht proportional der Konzentration, d. h. eine halb so starke Lösung braucht nicht die doppelte Zeit, um denselben Desinfektionseffekt hervorzubringen, sondern mehr oder weniger“, werden wir uns im dritten Teil beschäftigen (s. insbesondere S. 653 ff.).

5. Biologie.

Als Biologie im engeren Sinne pflegt man die Lehre vom Verhältnis der Organismen zueinander und zur unbelebten Natur zu bezeichnen. Ohne durch eine genaue Begriffsbestimmung das Arbeitsgebiet streng zu umgrenzen, soll dieser Abschnitt einige bei hierher zu zählenden Problemen angewendete, in den Rahmen unserer Skizze fallende Methoden vorführen.

Eine der für die Art charakteristischen Größen, die durchschnittliche Lebensdauer der Individuen, wird bei einzelligen Organismen, die sich nur durch Zweiteilung fortpflanzen, durch eine andere ersetzt, die „Generationsdauer“, nämlich die Zeit, welche eine Zelle von ihrer eigenen Entstehung durch Teilung bis zur Selbstteilung braucht, also die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Teilungen. Unter der Annahme, daß jede Zelle nach einer Zeit τ in zwei Zellen zerfällt, werden aus a vorhandenen Individuen in der genannten Zeit 2 a, in der Zeit 2τ durch abermalige Verdopplung 4 a, in der Zeit 3τ 8 a, ... wie man sieht, bilden die Koeffizienten von a aufeinander folgende Potenzen von 2, deren Exponenten dem jeweils entsprechenden Koeffizienten von τ gleich sind, nach der Zeit $n\tau$, d. h. nach n Teilungen, werden also $2^n \cdot a$ Individuen vorhanden sein. Letztere Zahl mit b bezeichnet, ergibt die Formel $b = 2^n \cdot a$, woraus nach der Umformung $\log b = n \log 2 + \log a$ sich die Zahl der Teilungen ergibt:

$$n = \frac{\log b - \log a}{\log 2}.$$ [1]

Da die n-Generationen während der Beobachtungszeit $t = n\tau$ entstanden, ist die Generationsdauer $\tau = \frac{t}{n}$. Für Choleravibrionen ergab

Lösung gebracht (bei 18° C = 0·2') und nachher durch geeignete chemische Mittel wieder von anhaftenden Teilen der Giftlösung befreit; endlich werden die Bakterien durch Schütteln der Granaten in einem Röhrchen mit Wasser von letzteren abgelöst und mit der entstehenden Emulsion das Plattenkulturverfahren ausgeführt.

[1]) Berechnung zuerst ausgeführt von *Buchner* und seinen Mitarbeitern [7].

sich bei 37° innerhalb dreier Stunden eine Vermehrung von 149 auf 96000 Individuen; die Zahl der Teilungen ist also

$$n = \frac{\log 96000 - \log 149}{\log 2} = \frac{4{\cdot}98 - 2{\cdot}17}{0{\cdot}30} = 9;$$

die Generationsdauer in Minuten ist $\tau = \frac{3 \times 60}{9} = 20$. Die Zahl der Bakterien am Anfang und am Ende der Beobachtung ermittelt man gegenwärtig meist mikroskopisch mittelst Zählkammer, während die zitierten Autoren das Verfahren einschlugen, eine geringe in bestimmtem Verhältnisse verdünnte Menge der Reinkultur am Anfang und am Ende der bestimmten Zeit auf Platten auszusäen und jedesmal die sich entwickelnden Kolonien zu zählen.

Die bei der digenen Fortpflanzung infolge der Vererbung vor sich gehende Mischung von Charakteren erfolgt nach Gesetzen, die es ermöglichen, die relative Häufigkeit eines gewissen Merkmalkomplexes für eine bestimmte Generation zu berechnen. Die Merkmale einer Generation F_2 stammen von den Merkmalen der Elterngeneration F_1 und Großelterngeneration F_0 in der bekannten Verteilung (vgl. S. 579 und 580) her, daß die eine Hälfte der Individuen den Eltern (F_1-Generation) (und zwar $^1/_4$ jedem Elter) gleicht, die andere Hälfte den Großeltern (F_0). Geht man in der Reihe der Aszendenten auf die nächstvorhergehende Generation F_{-1} und F_{-2} zurück, so wird bei Wirksamkeit desselben Gesetzes $^1/_2$ der F_0-Individuen sich nach seinen Eltern F_{-1} ($^1/_4$ nach jedem Elter), die andere Hälfte nach F_{-2} richten. Bei Betrachtung der ganzen Deszendentenreihe von F_{-2} bis F_2 werden von den Angehörigen der letzteren $^1/_2$ nach F_1 sich richten, $^1/_2$ nach F_0, welch letztere wieder zur Hälfte, also $^1/_4$ der Gesamtzahl, auf F_{-1} zurückgehen, während die zweite Hälfte (= $^1/_4$ der Gesamtzahl), die von F_{-2} ableitbar sein werden, nach demselben Gesetz von höheren Deszendenten ableitbar ist, also wieder zur Hälfte ($^1/_8$ der Gesamtzahl) von F_{-3}, während die andere Hälfte auf dieselbe Art weiter zu teilen sein wird. Es ergibt sich also für jede Generation als Formel für die Herleitung der Merkmale von denen der vorhergegangenen Generationen die unendliche Reihe:

$$1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \frac{1}{16} + \ldots\ldots \text{ oder } \frac{1}{2} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{2^4} + \ldots\ldots + \frac{1}{2^n};$$

die Merkmale der n-ten Generation sind in $\frac{1}{2^n}$ Exemplaren der Nachkommen zu erwarten (*Galton*sches Vererbungsgesetz). Zuchtversuche haben die Richtigkeit des Gesetzes in manchen Fällen durch große Annäherung an die berechneten Zahlen erwiesen, in anderen zeigten sich, wie bei Wahrscheinlichkeitsgesetzen natürlich, erheblichere Abweichungen.

Will man von einem zahlenmäßig ausdrückbarem Merkmal den für eine Art charakteristischen Wert angeben, so genügt bekanntlich nicht dessen Feststellung an einem einzigen Individuum, da die Werte verschie-

dener Individuen (desselben Entwicklungszustandes) innerhalb gewisser Grenzen („Variationsbreite") schwanken, sondern man wird möglichst viel Individuen nach den Gesetzen der Kollektivmaßlehre untersuchen. Die gefundenen Maßzahlen als Ordinaten, ihre unter dem untersuchten Material beobachteten Häufigkeiten als Abszissen aufgetragen, ergeben die Variationskurve. Bei wiederholter Feststellung derselben an neu gesammeltem, möglichst reichlichem Material erhält man Kurven von um so ähnlicherem Verlauf, je größer das Untersuchungsmaterial der einzelnen Beobachtungsreihen war. Sie bilden in ihrer Gesamtheit ein mehr oder minder breites Band und haben die Tendenz — bei sehr reichlichem, in jeder Reihe mehrere Tausend Exemplare umfassendem Untersuchungsmaterial — in eine einzige Kurve zusammenzufallen. *F. Ludwig*, der in besonders großer Menge Zählungen vornahm und vornehmen ließ, konnte für einzelne Verhältnisse an Pflanzen Erfahrungen verwenden, die an etwa 20.000 Exemplaren derselben Art gewonnen worden waren. Die Variationskurven hatten entweder nur einen einzigen Gipfelpunkt, oder außer einem Hauptgipfel mehrere Nebengipfel. In allen von *Ludwig* [30 u. 31] untersuchten Fällen hatten sowohl Haupt- als Nebengipfel eine charakteristische Lage: sie fielen auf einen Punkt der Reihe 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55 ...... (zum Teil auf die einfachen Multipla dieser Zahlen, besonders 10, 16, 21). Diese Reihe (*Lamé*sche Reihe, auch *Fibonacci*sche Reihe genannt) entsteht, von 0 und 1 beginnend, dadurch, daß durch Summierung der beiden letzten Glieder ein neues gebildet wird, lautet also in ihrer Vollständigkeit

$$0,\ 1,\ 1,\ 2,\ 3,\ 5,\ 8,\ 13,\ \ldots\ldots$$

Es ist dieselbe Reihe, welche in der Lehre von der Blattstellung als Hauptreihe bezeichnet wird[1]: Bei schraubiger Blattstellung stehen nämlich die mit gleicher Ordnungsziffer zu bezeichnenden Blätter der einzelnen Schraubengänge in geraden Zeilen (Orthostichen) längs der Achse, und die Anzahl dieser Zeilen bei den verschiedenen Pflanzenarten ist meist ein Glied der genannten Reihe. Den Brüchen $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{5}, \frac{3}{8}, \frac{5}{13}, \ldots\ldots$ bei denen sowohl der Zähler als auch der Nenner nach demselben Gesetz wie unsere Reihe fortschreiten, wird eine besondere Bedeutung zugeschrieben. Die Divergenzen (s. S. 591), die in der Natur am häufigsten vorkommen, sind nämlich nach den Beobachtungen mancher Autoren Glieder dieser Reihe.[2] Die einzelnen Glieder lassen sich als Näherungsbrüche des unendlichen Kettenbruches $\cfrac{1}{2+\cfrac{1}{1+\cfrac{1}{1+\ldots}}}$ (auch $1:2,\ 1,\ 1,\ 1,\ \ldots\ldots$ geschrieben) berechnen.[3] Es ist auch möglich, das Endglied zu bestimmen,

[1]) Vgl. *van Iterson* [22], S. 32 ff und 195 ff.

[2]) Widerspruch gegen diese Anschauung bei *Schwendener* [60], S. 745.

[3]) Näheres s. z. B. *Wiesners* Elemente d. wiss. Bot., Bd. II u. III, die Abschnitte über „Blattstellung".

es handelt sich um einen unrein periodischen Kettenbruch (1 : 2. 1), von dessen periodischem Teil man den Wert auf folgende Weise erhält: $\cfrac{1}{1+\cfrac{1}{1+\ldots}} = x$ und $x = \frac{1}{1+x}$; durch Auflösung der Gleichung ergibt sich $x + x^2 = 1$ und $x = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + 1} = -\frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{5}}{2} = \frac{\pm\sqrt{5}-1}{2}$; durch Vereinigung mit dem vorperiodischen Anteil $\frac{1}{2}$ ergibt sich $\frac{1}{2+x}$ und $\cfrac{1}{2+\cfrac{\sqrt{5}-1}{2}}$, woraus durch die Umformung $\frac{2}{\sqrt{5}+3} = \frac{2(\sqrt{5}-3)}{(\sqrt{5}+3)(\sqrt{5}-3)} = \frac{2}{5-9}(\sqrt{5}-3) = -\frac{1}{2}(\sqrt{5}-3)$ der Ausdruck $\frac{3-\sqrt{5}}{2}$ hervorgeht. Die vollständige Reihe der Brüche ist somit $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{5}, \frac{3}{8}, \frac{5}{13}, \frac{8}{21} \ldots\ldots \frac{3-\sqrt{5}}{2}$. Die Bedeutung einer irrationalen Zahl als Formel für die Divergenz ist die, daß an der ganzen Achse kein Blatt vorhanden ist, das genau über einem anderen steht.[1])

Die Variationskurve durch eine Formel auszudrücken wurde, wie bereits oben (S. 605) erwähnt, zuerst von *Fechner*[2]) versucht; das *Gauß*sche Fehlergesetz, das die Beziehung der relativen Häufigkeit der verschieden großen Beobachtungsfehler zu ihrer Größe ausdrückt, gilt annähernd auch für die Abweichungen der variierenden Mermale der Organismen.[3]) *O. Ammon* [2] gibt die Formel in der einfachen Gestalt an: $y = \frac{Y}{e^{h^2 x^2}}$, wobei x den Betrag der Abweichung vom Mittel und y die Häufigkeit des Vorkommens (die Wahrscheinlichkeit) jeder Abweichung bedeutet; e ist die Basis der natürlichen Logarithmen, die beiden anderen Größen sind Konstanten, die für verschiedene Fälle verschiedene Werte annehmen, und zwar ist Y die Häufigkeit des Mittelwertes, h ein Faktor der dem bei unvermeidlichen Fehlern unterworfenen Beobachtungen sogenannten Präzisionsmaß entspricht, einer Größe, die mit der Genauigkeit der Beobachtung zusammenhängt.[4])

Eine Erweiterung erfährt die gewöhnliche variationsstatistische Methode dann, wenn es sich um die zahlenmäßige Vergleichung zweier oder mehrerer variierender Größen miteinander handelt, etwa um das Verhältnis der Variation eines Organs zu der

[1]) Hierüber s. *Wiesner* [68].

[2]) S. insbesondere die Zusammenstellung [81] S. 483 b.

[3]) Vgl. *F. Ludwig* [32].

[4]) Wie obige Formel, die auch $y = Ye^{-h^2x^2}$ oder $Y \exp(-h^2 x^2)$ geschrieben werden kann, theoretisch abgeleitet wird und wie sie in die dem Fehlergesetz gewöhnlich gegebene Fassung übergeführt wird s. *Czuber* [80] § 136; über das Präzisionsmaß ebd. § 137.

an anderen Orten oder zu anderen Zeiten beobachteten, oder um die Beziehung der Variation der Maße eines Organs in der einen zu der in der anderen Dimension u. dgl. Eine ausführliche Untersuchung über die Beziehungen der Längen und Breiten der Korollenblätter und Nebenkronenblätter einer Narzisse hat *J. Perriraz* [40] geliefert: hierbei kamen in Betracht die Beziehungen zwischen der Länge der Korollenblätter und der Nebenkronenblätter, desgleichen die Beziehungen zwischen den beiderseitigen Breiten; ferner das Verhältnis zwischen der Länge und der Breite der Korollenblätter, desgleichen dasselbe Verhältnis bezüglich der Nebenkronenblätter. Über die Korrelationen, die an den Flossenstrahlen eines Fisches beobachtet wurden, teilt *Duncker* in einer sehr ausführlichen Untersuchung Formeln und Berechnungen mit [10]. Die Handhabung der „Korrelationsmethode" wird in Kürze von *F. M. Exner* [83] erläutert.

Hier nicht erwähnte Gebiete der Biologie im engeren Sinne, wie Regeneration, Geschlechtsbildung, Selektion, Psychophysik finden sich bei *H. Przibram* [45] besprochen; ihre Eignung zu exakter Behandlung wird durch zahlreiche Formeln dargelegt, wobei ein umfangreiches Literaturverzeichnis das weitere Eindringen erleichtert.

DRITTER TEIL.

Mathematische Formeln als Ausdrucksmittel biologischer Gesetzmäßigkeiten.

1. Von der Tabelle über die graphische Darstellung zur Formel.

Im I. Teil haben wir in allgemeinen Umrissen Angaben gemacht über die bei der Ableitung von Formeln aus Beobachtungszahlen — was darunter zu verstehen ist, wurde bereits erläutert — zur Verwendung kommenden Operationen. Das Endergebnis einiger derartiger Untersuchungen in verschiedenen Formulierungen haben wir an anderer Stelle (II. Teil, S. 630—633) ebenfalls vorgeführt. Hier wollen wir an einigen Beispielen den Weg, auf dem man zur Erkenntnis des Gesetzes gelangt, das zwischen zwei Variablen — für die eine größere oder geringere Anzahl von Wertepaaren durch Beobachtung bestimmt worden ist — waltet, selbst beschreiten und versuchen, dieses Gesetz in das Gewand einer Formel zu kleiden.

Zahlreiche Abhängigkeitsgesetze sind zwar messend verfolgt worden, die Autoren haben sich aber meist mit der Mitteilung der bekannten beiden Zahlenreihen — Wertepaare der beiden Variablen — begnügt. Wenn wir nun hier aus einigen solcher beliebig aus der Literatur herausgegriffenen Tabellen das exakt zu fassende Gesetz ableiten, so ist es klar, daß hierbei jede unbeabsichtigte (subjektive) Beeinflussung ganz von selbst ausgeschlossen ist, da einerseits unsere Darstellung über die bereits fertig vorgefundenen Beobachtungswerte keine Macht hat, andrerseits aber die Beobachter selbst nichts, in Erwartung eines bestimmten Gesetzes, in die Beobachtung hineinlegen konnten, da sie nicht die Absicht hatten, ein solches abzuleiten.

Bei der Ausführung einer Reihe von Versuchen, die sich voneinander nur dadurch unterscheiden, daß man jedesmal der unabhängigen Variablen einen größeren Wert gibt als vorher, beobachtet man, daß die abhängige Variable entweder ebenfalls steigt, oder daß sie fällt, oder auch, daß sie bis zu einem gewissen Wert der Unabhängigen steigt und dann wieder

fällt (oder umgekehrt). Dieser Wert, Maximal- bzw. Minimalwert der betreffenden Variablen, hat für das zu untersuchende Gesetz eine besondere Bedeutung; in dem nun folgenden Beispiele stellt er das Optimum des Prozesses dar. Aus Tabelle IX ist zu ersehen, daß Sporen von Bacillus

Tabelle IX.[1])

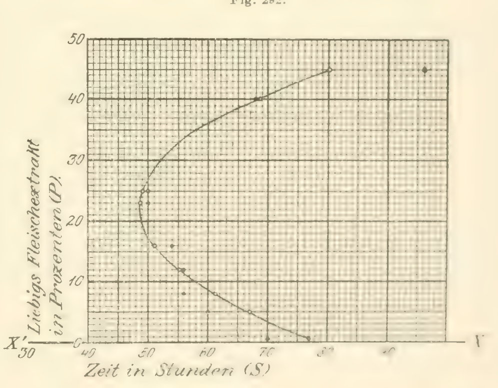
P	S
0·5	70
5	60
8	56
12	56
16	54
23	50
25	50
40	68
45	96
174·5	560
[P]	[S]

Tabelle X.

SP	P^2	P^3	P^4	SP^2
35	0·25	0·125	0·0625	17·5
300	25	125	625	1.500
448	64	512	4.096	3.584
672	144	1.728	20.736	8.064
864	256	4.096	65.536	13.824
1.150	529	12.167	279.841	26.450
1.250	625	15.625	390.625	31.250
2.720	1.600	64.000	2.560.000	108.800
4.320	2.025	91.125	4.100.625	194.400
11.759	5.268·25	189.378·125	7,422.084·0625	387.889·5
[SP]	[P^2]	[P^3]	[P^4]	[SP^2]

subtilis eine um so kürzere Zeit zur Keimung brauchen, also um so besser keimen, je höher konzentriert — bis zu einem gewissen Grade — die Nährflüssigkeit ist. Bei 23—25% ist die kürzeste Keimungszeit, also das Optimum der Keimung (50 Stunden) erreicht, noch höhere Konzentrationen setzen sie wieder herab. Trägt man die Beobachtungswerte in der üblichen Weise in ein Koordinatensystem ein (Figur 292), so bemerkt man, daß die den einzelnen Wertepaaren entsprechenden Punkte in einer Weise angeordnet sind, daß sich ohne Schwierigkeit teils durch sie, teils nahe an ihnen vorbei eine regelmäßige Kurve legen läßt, die eine große Ähnlichkeit mit einer Parabel

Fig. 292.

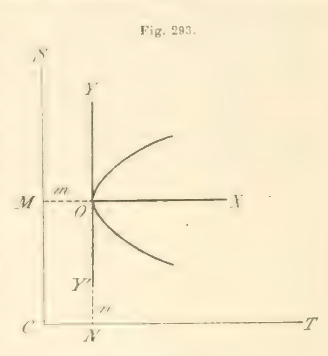


Bacillus subtilis, Sporenkeimung. Die schwarzen Punkte entsprechen den Beobachtungswerten (Tab. IX), die durch den Kurvenzug verbundenen, als Ringelchen gezeichneten sind aus den berechneten S-Werten (Spalte V der Tab. XI, S. 647) konstruiert.

[1]) Zeit in Stunden (S), welche zur Keimung der Sporen von Bacillus subtilis notwendig ist, wenn sie in Wasser, das eine gegebene Menge (in Prozenten, P) *Liebigs* Fleischextrakt enthält, gebracht werden. Nach *Schreiber* [58].

hat. Durch die Ausgleichungsrechnung läßt sich die Formel derjenigen Parabel berechnen, die sich allen Beobachtungspunkten am besten anschmiegt. Diese Formel bildet den mathematischen Ausdruck des Naturgesetzes, nach welchem jeder Wert der einen Beobachtungsgröße von einem ganz bestimmten der anderen abhängig ist. Die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten der abhängigen Variablen sind die Folgen von Beobachtungsfehlern. Eine Parabel kann durch die Formel $y^2 = 2px$ ausgedrückt werden. Das dieser Formel zugrunde liegende Koordinatensystem (OX, YY' in Fig. 293) fällt kaum jemals mit dem Koordinatensystem der Beobachtungswerte (CT, CS in Fig. 293[1]) zusammen. Um in letzterem die Gleichung der vorgelegten Parabel zu finden, sind die Koordinaten x und y jedes Punktes um die Koordinaten m und n des Scheitels der Parabel im Beobachtungssystem zu vermehren: $x + m = S$, $y + n = P$; die Gleichung $y^2 = 2px$ geht dadurch über in

Fig. 293.



(Erklärung s. Text.)

$$(P - n)^2 = 2p(S - m) \qquad 1);$$

die Auflösung der Gleichung nach der abhängigen Variablen S ergibt

$$P^2 - 2Pn + n^2 = 2p(S - m) \quad \text{und}$$

$$S = P^2 \cdot \frac{1}{2p} - P \cdot \frac{n}{p} + \frac{n^2 + 2mp}{2p} \qquad 2);$$

ordnet man nach steigenden Potenzen von P und bezeichnet die Koeffizienten, vom P-freien ($= P^0$ enthaltenden) Gliede beginnend, als neue Konstanten mit a, b und c, so daß

$$\frac{n^2 + 2mp}{2p} = a \qquad 2_1)$$

$$-\frac{n}{p} = b \qquad 2_2)$$

$$\frac{1}{2p} = c \qquad 2_3)$$ ist, so geht Gleichung 2)

über in

$$S = a + bP + cP^2 \qquad 3).$$

Aus dieser Gleichung wären nun die speziellen Werte der drei Konstanten zu berechnen. Würde man für S und P die bei den einzelnen Beobachtungen gefundenen speziellen Werte S_1 und P_1, S_2 und P_2, S_3 und P_3 . . . . .

[1]) In Fig. 292 ist, um Raum zu sparen, die Ordinatenachse und der den Punkten von 40 abwärts entsprechende Teil der Abszissenachse mit dem Ursprung, da entbehrlich, nicht gezeichnet.

S_N und P_N einführen, so wäre die Aufgabe, da N Gleichungen für bloß 3 Unbekannte vorhanden sind, überbestimmt; aus je 3 beliebigen speziellen Gleichungen des Systems könnte man a, b und c berechnen — die Beobachtungswerte spielen hierbei die Rolle von Koeffizienten der die Unbekannten darstellenden Konstanten —, die Ergebnisse würden aber voneinander um mehr oder weniger große Beträge differieren. Diese Widersprüche zu beseitigen ermöglicht die Ausgleichungsrechnung, welche auf die von *Gauß* ausgearbeitete Methode der kleinsten Quadrate zurückgeht.[1] Hiebei werden alle Beobachtungswerte in gleicher Weise zur Berechnung verwendet. Multipliziert man die für das Gesetz angenommene Gleichung der Reihe nach mit den Koeffizienten der z (im vorliegenden Falle 3) Konstanten (also mit 1[2], P und P^2), und setzt in jede der z Gleichungen nacheinander alle N Beobachtungswerte ein, so erhält man z Gleichungssysteme; durch Addition der speziellen Einzelgleichungen („Bedingungsgleichungen") jedes Systems ergeben sich so viele aus allen Beobachtungswerten berechnete und voneinander unabhängige Gleichungen („Normalgleichungen"), als Unbekannte (Konstante, z) vorhanden waren. Auf diese Weise erhält man aus Gleichung 3) durch Einsetzung der Beobachtungswerte die Bedingungsgleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} S_1 = a + bP_1 + cP_1^2 \\ S_2 = a + bP_2 + cP_2^2 \\ S_3 = a + bP_3 + cP_3^2 \\ \quad . \quad . \quad . \quad . \\ \quad . \quad . \quad . \quad . \\ \quad . \quad . \quad . \quad . \\ S_n = a + bP_n + cP_n^2 \end{array}\right\} \text{N Gleichungen}$$

und

$$[S] = Na + b[P] + c[P^2] \qquad 4)$$

als erste Normalgleichung; ferner erhält man aus Gleichung 3) durch Multiplikation mit P, bzw. mit P^2 zunächst

$$SP = aP + bP^2 + cP^3$$

und

$$SP^2 = aP^2 + bP^3 + cP^4,$$ und durch Addition der

entsprechenden Bedingungsgleichungen die 2. und 3. Normalgleichung:

$$[SP] = a[P] + b[P^2] + c[P^3] \qquad 5)$$

$$[SP^2] = a[P^2] + b[P^3] + c[P^4] \qquad 6).$$

Durch die Gleichungen 4), 5) und 6) sind die 3 Konstanten eindeutig bestimmt. Führt man die angezeigten Summenausdrücke aus (Tabelle X) und setzt ihre speziellen Werte in die 3 Gleichungen ein, so erhält man die speziellen Normalgleichungen:

---

[1]) Näheres s. die auf S. 578 angegebene Literatur; vgl. ferner Anm. 1 auf S. 577.

[2]) Koeffizient von a ist $P^0 = 1$.

$$560 = 9\,a + 174{\cdot}5\,b + 5268{\cdot}25\,c \quad 7)$$
$$11.759 = 174{\cdot}5\,a + 5268{\cdot}25\,b + 189.378{\cdot}125\,c \quad 8)$$
$$387.889{\cdot}5 = 5268{\cdot}25\,a + 189.378{\cdot}125\,b + 7.422.084{\cdot}0625\,c \quad 9),$$

aus deren Auflösung nach einer der gebräuchlichen Methoden für die 3 Konstanten die Werte

$$a = 79{\cdot}9225$$
$$b = -2{\cdot}75545$$
$$c = 0{\cdot}06103$$ folgen. Die Formel

$$S = 79{\cdot}9225 - 2{\cdot}7555\,P + 0{\cdot}0610\,P^2 \quad 10),$$

durch welche somit das untersuchte Gesetz ausgedrückt wird, hat aber etwas sozusagen Farbloses an sich: man kann sich aus ihr nicht ohneweiters ein Urteil über die Bedeutung der Konstanten bilden; es erscheint vielmehr angezeigt (wenn auch nicht notwendig), aus letzteren die ursprünglichen Konstanten m, n, p zu berechnen und das Gesetz in Form der Gleichung 1)

$$(P - n)^2 = 2\,p\,(S - m)$$

auszusprechen. Aus der Gleichungsgruppe 2_1), 2_2), 3_3) (S. 644) berechnen sich die ursprünglichen Konstanten mit

$$2\,p = \frac{1}{c}$$
$$n = -\frac{b}{2\,c}$$
$$m = a - \frac{b^2}{4\,c},$$

woraus die speziellen Werte

$$2\,p = 16{\cdot}385$$
$$n = 22{\cdot}3$$
$$m = 48{\cdot}822$$ folgen.

Das gesuchte Abhängigkeitsgesetz wird also durch die Formel ausgedrückt:

$$(P - 22{\cdot}3)^2 = 16{\cdot}4\,(S - 48{\cdot}8) \quad 11)$$

Erprobung des Gesetzes. Führt man in Gleichung 11) für die unabhängige Variable P beliebige Werte ein, so müssen die jedesmal berechneten Werte der abhängigen Variablen S mit den entsprechenden, durch die Beobachtung festzustellenden — innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler[1] — übereinstimmen. In Tabelle XI sind die Ergebnisse der für jedes Wertepaar durchgeführten Berechnung zusammengestellt. Die Abweichungen ε zwischen den berechneten und den beobachteten S-Werten, obwohl viel größer als die etwa bei physikalischen Untersuchungen zu erwartenden, sind immerhin genügend geringfügig, um das Gesetz als richtig ansehen zu können. Insbesondere tritt dies bei Betrachtung der Kurve

[1] Es wurde hier absichtlich von Versuchs-, nicht von Beobachtungsfehlern gesprochen, da wegen der besonderen Eigentümlichkeiten biologischen Untersuchungsmaterials die unvermeidlichen Fehler mehr zu Lasten des Objektes als des Beobachters fallen; vgl. S. 578.

Tabelle XI.

P	P—22·3	(P—22·3)²	[1]	S berechnet [2]	S beobachtet	[illegible]
0·5	—21·8	475·24	28·1	76·9	70	— 6·9
5	—17·3	299·29	18·3	67·1	60	— 7·1
8	—14·3	204·49	12·5	61·3	56	— 5·3
12	—10·3	106·09	6·5	55·3	56	+ 0·7
16	— 6·3	39·69	2·4	51·2	54	+ 2·8
23	0·7	0·49	0·0 [3]	48·8	50	+ 1·2
25	2·7	7·29	0·4	49·2	50	+ 0·8
40	17·7	313·29	19·9	68·7	68	— 0·7
45	22·7	515·29	31·4	80·2	96	+ 15·8

(Fig. 292) hervor: die aus allen berechneten Punkten konstruierte Parabel fällt so zwischen die beobachteten Punkte, daß letztere, soweit sie nicht im Kurvenzug selbst oder seiner nächsten Nähe liegen, ziemlich regelmäßig zu seinen beiden Seiten verteilt sind; im unteren Teile der Parabel (s. Fig. 292, vom Ordinatenpunkt 23 abwärts) liegen die beobachteten Punkte auf einer die Parabel schneidenden Wellenlinie — die Abweichungen von den berechneten Punkten sind nicht erheblich —, während vom oberen Teil durch die Beobachtung zu wenig Punkte festgestellt worden sind, deren letzter (der 9. der ganzen Reihe) gegenüber der Rechnung die sehr bedeutende Abweichung + 15·8 hat.

Diskussion der Formel. Aus Gleichung I) und II) erkennt man sofort die Lage des Parabelscheitels, somit im vorliegenden Fall die Lage des Optimum des untersuchten Vorganges: der Parabelscheitel hat die Koordinaten m und n, der Vorgang sein Optimum, wenn P = n und S = m (vgl. Fig. 293, O), also im vorliegenden Falle bei der Konzentration 22·3% und dem daselbst herrschenden Keimungszeitminimum[4] von 48·8 Stunden. Die dritte Konstante, p, der Parameter der Parabel (in den Formeln immer als 2 p auftretend), ist für die Gestalt der letzteren maßgebend (vgl. die Parabelscharen S. 594): je größer bzw. kleiner p ist, desto weiter voneinander entfernt bzw. näher beisammen stehend sind die beiden, dem gleichen Abszissenwerte der Scheitelgleichung entsprechenden Ordinatenwerte. Über das Maximum und Minimum gibt die Formel keine Auskunft. Es dürfte deshalb zweckmäßig sein, jene äußersten Werte der unabhängigen Variablen, bei denen der Vorgang eben noch möglich ist, irgendwie zum Ausdruck zu bringen. Bei dem vorgeführten Beispiele wäre zu untersuchen, ob bei Konzentrationen, die geringer als 0·5% und größer als 45% sind, überhaupt noch eine Keimung eintritt, ferner ob die großen Abweichungen, die Tabelle XI am Anfang und am Ende zwischen den berechneten und beobachteten S-Werten zeigt, nur zufällige, bei Gewinnung der beobachteten S-Werte durch Mittelbildung (s. S. 658) zurücktretende sind, und wäre die Formel bei negativer Ent-

---

[1] $\frac{(P-22\cdot3)^2}{16\cdot4} = S-48\cdot8.$

[2] Der Wert der vorhergehenden Spalte um 48·8 vermehrt.

[3] Auf 3 Dezimalstellen berechnet: 0·029.

[4] Vgl. Anm. 5 auf S. 664.

scheidung der ersten und positiver der zweiten Frage etwa folgendermaßen zu schreiben:

$$\overset{1}{\underset{0}{P}} = 22{\cdot}32 - 16{\cdot}4\,(S - 48{\cdot}8)^2\,[1],$$

oder wenn man die große Abweichung des 9. Beobachtungspunktes (vgl. S. 647) nicht als Versuchsfehler, sondern als gesetzmäßige Abweichung vom Parabelverlauf auffaßt, $\overset{40}{\underset{0.5}{P}}$ statt $\overset{15}{\underset{0}{P}}$.

In der Parabelformel tritt die eine der beiden Variablen — wir wollen sie mit L bezeichnen — in der ersten, die andere — sie hieße Q — auch in der zweiten Potenz auf. Welche von beiden die abhängige, welche die unabhängige ist, hängt von der Natur des Problems ab, und das ist der Grund, weshalb wir hier die übliche Bezeichnung x und y, welcher außerdem eine bestimmte Beziehung zu den Achsen des Koordinatensystems anhaftet, aufgelassen haben. Hat man Grund, in einem Abhängigkeitsverhältnis irgendwelcher Art ein Parabelgesetz zu vermuten, so kann man sofort **mit einer der Gleichung 3) analog gebauten Formel**

$$L = a + bQ + cQ^2 \qquad 12)$$

beginnen. Ein Blick auf die aus den Beobachtungswerten entworfene graphische Darstellung belehrt darüber, welche Variable der Größe Q entspricht: man lege die Figur so vor sich, daß die Parabelachse vom Scheitel horizontal nach rechts verläuft, und hat dann, nach der Formel $y^2 = 2\,px$, die auf der nun vertikal stehenden Achse ablesbaren Beobachtungswerte als Q zu betrachten. Nach Beendigung des Ausgleichungsverfahrens würde man die ursprünglichen Konstanten, die wir jetzt l, q und p nennen, nach **der Formel**

$$(Q + q)^2 = 2\,p\,(L + l) \qquad 13)$$

berechnen, wobei sich je nach dem Quadranten des Beobachtungskoordinatensystems, in dem der Scheitel der Parabel liegt, für die speziellen Werte sowohl von q als auch von l entweder positive oder negative Vorzeichen ergeben können (vgl. Fig. 297, S. 664). Meist ist L die abhängige Variable. Ihre Werte findet man bei Erprobung des Gesetzes **durch Auflösung von Gleichung 13):**

$L = \dfrac{(Q + q)^2}{2\,p} - l$ (vgl. die in Tabelle XI, 1. Horizontalreihe angezeigten Operationen). Wäre **Q** die Abhängige, so müßte man bei der Erprobung des Gesetzes nach **Q auflösen und erhielte:**

$$Q = \pm\sqrt{2\,p\,(L + l)} - q \qquad 14),$$

also für jeden L-Wert 2 Q-Werte.

Ungemein häufig sind die beiden Variablen durch ein Abhängigkeitsgesetz verknüpft, vermöge dessen dem Steigen der einen ein Fallen der anderen und umgekehrt entspricht, und das in graphischer Darstellung eine bald sehr regelmäßige, bald mehr oder weniger entstellte gleichseitige

[1] Die oben gefundenen speziellen Werte der Konstanten sind hier nur beispielshalber in die Formel eingesetzt; denn es ist klar, daß bei Gewinnung der S-Werte anstatt aus einer einzigen Versuchsreihe aus einer größeren Anzahl solcher durch Mittelbildung genauere und daher von den oben gefundenen etwas abweichende Konstanten sich ergeben werden.

Hyperbel gibt. In Tabelle XII teilen wir die Wertepaare einer unter großen technischen Schwierigkeiten ausgeführten Untersuchung mit, welche von einem derartigen Gesetz beherrscht zu werden scheinen; es handelt sich um die von *J. Wiesner* vor mehr als vier Jahrzehnten ausgeführte Bestimmung der Zeiten, die von den Sporen von Penicillium glaucum bei Aussaat auf Zitronenscheiben bei verschiedenen Temperaturen bis zur Keimung benötigt wird [67]; die Schwierigkeit bestand darin, daß der Autor damals nicht über Vorrichtungen zum Konstanthalten der verschiedenen Temperaturen verfügte und annähernd konstante Temperaturen von verschiedener Höhe dadurch erzielte, daß er die Versuche in Räumlichkeiten aufstellte, die von einem geheizten Raume — es war im Winter — verschieden weit entfernt waren. Die tiefsten Temperaturen erhielt er durch Aufstellen der Kulturgefäße im Freien sowie Eingraben eines Teils derselben im Schnee; den geringen Schwankungen der Temperatur in jedem Raume wurde durch Angabe des Mittels aus den Ablesungen zu verschiedenen Zeiten Rechnung getragen. Bei den einzelnen Temperaturen wurden die in Tabelle XII zusammengestellten Zeiten (in Tagen) gefunden. Dem Steigen der Temperatur entspricht ein Fallen der Zeitdauer, großenteils ziemlich regelmäßig, erst gegen Ende der Tabelle treten einige kleine Störungen auf: der jähe Abfall von 0·75 auf 0·25 und nach diesem wieder der anscheinend zu hohe Anstieg auf 0·5 und 0·7, dem noch einige Schwankungen folgen. Zur Konstruktion der Kurve wird man Temperaturgrade (τ) und Tage (d) nicht durch dieselbe Strecke geben, da die in Betracht kommenden Maßzahlen der ersteren zwischen den Extremen 1·5 und 42·5, die der letzteren zwischen den viel kleineren Extremen 0·25 und 5·8 eingeschlossen sind — man erhielte sonst eine zu sehr zusammengeschobene Kurve, die in manchen ähnlichen Fällen vielleicht nicht richtig erkennbar wäre —, man wird vielmehr die Maßzahlen beider Variabler auf dieselbe Größenordnung bringen, im vorliegenden Falle durch Multiplikation der Zeitwerte mit 10, so daß die Konstruktion sowie auch die folgende Berechnung mit Zehnteltagen D ausgeführt wird, deren Extreme nun 2·5 und 58 sind. Die graphische Darstellung (Fig. 294) läßt die oben erwähnten Schwankungen deutlich als zufällige Abweichungen erkennen; sie stören den Gesamtverlauf der Kurve nicht sonderlich, diese ist vielmehr leicht als gleichseitige Hyperbel erkennbar. Da die Gleichung einer solchen $xy = k$ ist, werden wir mit gleichzeitiger Benützung der bei vorigem Beispiel gegewonnenen Erfahrung nicht etwa bloß $\tau D = k$ als Gleichung des gesuchten Abhängigkeitsverhältnisses annehmen, sondern die τ- und D-Werte

Tabelle XII.

Temperatur in Celsiusgraden	Zeit in Tagen
1·5	5·8
2	5·5
2·5	3·0
3	2·5
3·5	2·25
4	2·0
5	1·5
7	1·2
11	1·0
14	0·75
17	0·75
22	0·25
26	0·5
32	0·7
35	0·4
38	0·55
40	0·7
42·5	0·3

um je eine Konstante a und b vermehren oder vermindern[1]; über das Vorzeichen der speziellen Werte von a und b läßt sich von vornherein nichts aussagen, wir werden einfach

$$(\tau + a)(D + b) = k \qquad {}_{II}1)$$

schreiben (vgl. das auf S. 648 über die Vorzeichen der Parabelkonstanten Gesagte).

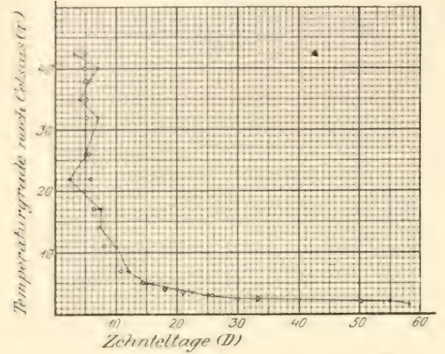
Durch Ausführung der Multiplikation geht die Gleichung in

$$\tau D + aD + b\tau + ab = k \qquad {}_{II}2)$$

über, und bei Ersetzung des nur aus Konstanten bestehenden Ausdruckes k—ab durch eine neue Konstante c in

$$\tau D + aD + b\tau = c \qquad {}_{II}3).$$

Fig. 294.



Die zur Sporenkeimung (näheres s. Text) nötige Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Die beobachteten Werte als Punkte, die durch eine gebrochene Linie miteinander verbunden sind, die berechneten Werte der ausgeglichenen Kurve durch Ringelchen dargestellt. Die Abszissen der 18 Beobachtungspunkte sind die zehnfachen Werte von Spalte 2 in Tabelle XII; die Abszissen des 2. bis 18. berechneten Punktes (der 1. wurde wegen seiner weiten Entfernung nicht gezeichnet) finden sich in der 4. Spalte der Tabelle XIII.

Aus dieser Gleichung lassen sich durch das bei der Bildung der Gleichungen 4), 5), 6) (S. 645) angewendete Verfahren[2]) die 3 allgemeinen Normalgleichungen aufstellen:

$$[\tau D^2] + a[D^2] + b[\tau D] = c[D] \qquad {}_{II}4)$$
$$[\tau^2 D] + a[\tau D] + b[\tau^2] = c[\tau] \qquad {}_{II}5)$$
$$[\tau D] + a[D] + b[\tau] = Nc \qquad {}_{II}6)$$

[1]) Auf die Notwendigkeit der Annahme mindestens der einen Konstanten a hatte schon die Überlegung geführt, daß τ von einem ganz willkürlichen Punkte, dem Gefrierpunkt des Wassers, aus gerechnet wird. Bei Annahme eines anderen Nullpunktes hätte die Abszissenachse des Beobachtungskoordinatensystems eine andere Lage und infolgedessen a einen anderen Wert; so wäre bei Verwendung der *Fahrenheit*-Skala oder des absoluten Nullpunktes die Abszissenachse um 32 bzw. 273 Einheiten tiefer anzulegen und a wäre entsprechend größer. — Es ist natürlich auch denkbar, daß bei einem Problem der Wert der einen oder auch der beider Konstanten sich als Null erweist.

[2]) Bei *Steinhauser* [84] (S. 111 ff.) werden andere Lösungsmethoden vorgeführt; für die Zulässigkeit der hier geübten Methode, welche keine wesentliche Schwierigkeit bietet — wir werden sie noch an einem zweiten Beispiel erläutern —, spricht das sehr befriedigende Ergebnis der Berechnungen. (Man vergleiche, wie in Fig. 294 die berechneten Punkte der ausgeglichenen Kurve so zwischen die Beobachtungspunkte fallen, wie ein zum Zwecke graphischer Ausgleichung aus freier Hand gelegter Kurvenzug fallen müßte.)

Die Berechnung der Klammerausdrücke aus den Zahlen der Tabelle XII — die Zahlen der 2. Spalte immer mit ihrem zehnfachen Wert genommen! — führt auf die 3 speziellen Normalgleichungen

$$29.977\cdot125 + 9586\cdot25\ a + 2172\cdot75\ b = 296\cdot5c \qquad {}_{II}7)$$

$$48.387\cdot875 + 2172\cdot75\ a + 8989\ b = 306\ c \qquad {}_{II}8)$$

$$2172\cdot75 + 296\cdot5\ a + 306\ b = 18\ c \qquad {}_{II}9),$$

deren Auflösung die speziellen Werte von a, b, c, nämlich

$$-1\cdot1295, \qquad -3\cdot87905, \qquad 36\cdot15933$$

ergibt; aus der letzten Zahl erhält man, da $c = k - ab$ ist, durch Vermehrung um das Produkt der beiden ersten die Konstante

$$k = 40\cdot54072.$$

Die untersuchte Gesetzmäßigkeit wird durch die Formel ausgedrückt (a und b auf 2, k auf 3 Dezimalstellen abgerundet und D durch 10d ersetzt, um dieselben Einheiten, wie in der Beobachtungstabelle, auch in der Formel zu haben):

$$(\tau - 1\cdot13)(10\,d - 3\cdot88) = 40\cdot541 \qquad {}_{II}10).$$

Die Auflösung nach 10d ergibt die zur Erprobung des Gesetzes zu verwendende Formel

$$10\,d = \frac{40\cdot541}{\tau - 1\cdot13} + 3\cdot88 \qquad {}_{II}11),$$

nach der die Tabelle XIII berechnet ist. Aus ihren beiden letzten Spalten ist

Tabelle XIII.

τ	$\tau - 1\cdot13$	$\frac{40\cdot541}{\tau - 1\cdot13}$	D[1]	$\frac{D}{10} =$ — d berechnet	d beobachtet
1·5	0·37	109·57	113·45	11·35	5·8
2	0·87	46·59	50·47	5·05	5·5
2·5	1·37	29·59$_2$	33·47	3·35	3
3	1·87	21·67$_9$	25·56	2·56	2·5
3·5	2·37	17·10$_6$	20·99	2·10	2·25
4	2·87	14·12$_6$	18·01	1·80	2
5	3·87	10·47$_5$	14·36	1·44	1·5
7	5·87	6·90$_6$	10·79	1·08	1·2
11	9·87	4·10$_7$	7·99	0·80	1
14	12·87	3·15	7·03	0·70	0·75
17	15·87	2·55$_1$	6·43	0·64	0·75
22	20·87	1·94$_2$	5·82	0·58	0·25
26	24·87	1·63$_0$	5·51	0·55	0·5
32	30·87	1·31$_3$	5·19	0·52	0·7
35	33·87	1·19$_6$	5·08	0·51	0·4
38	36·87	1·09$_9$	4·98	0·50	0·55
40	38·87	1·04$_3$	4·92	0·49	0·7
42·5	41·37	0·97$_9$	4·86	0·49	0·3

[1]) Die um 3·88 vermehrten Werte der vorhergehenden Spalte.

zu ersehen, daß die berechneten Werte der abhängigen Variablen mit den beobachteten befriedigend — mit Rücksicht auf die oben erwähnten technischen Schwierigkeiten kann man sagen sehr gut — übereinstimmen, mit alleiniger Ausnahme des ersten (11·35 berechnet gegen 5·8 beobachtet); ob diese Ausnahme ein Zufall ist, der bei wiederholter Ausführung des Versuches sich ausgleichen würde, oder eine Gesetzmäßigkeit, ist aus dem vorliegenden Zahlenmaterial nicht zu entscheiden. Wollen wir vorläufig letzteres annehmen, dann würden wir $\tau = 2$ als unteren Grenzwert in die Formel einsetzen und diese folgendermaßen schreiben:

$$\int_{2}^{12\cdot5} (\tau - 1\cdot13)(10d - 3\cdot88) = 40\cdot541.$$

Das Längenwachstum von Pflanzenachsen wird bekanntlich durch Licht gehemmt, und zwar um so mehr, je intensiver das Licht ist. Die von *J. Wiesner* abgeleitete Methode der Lichtmessung ermöglicht es, die Beziehungen zwischen Lichtstärke und Längenwachstum zahlenmäßig zu untersuchen. Tabelle XIV gibt eine von *Wiesners* Versuchsreihen wieder, aus der wir die Formel des herrschenden Abhängigkeitsgesetzes ableiten wollen. Wie bei vorigem Beispiel werden wir auch hier den Werten der einen Variablen — hier ist es die unabhängige — durch Bildung von Vielfachen eine andere Größenordnung verleihen: anstatt von der Lichtstärke $\varphi = 1$ werden wir von der Lichtstärke

$$\Phi = 100\varphi = 100$$

ausgehen (Tab. XV, Spalte 1). Die unter Verwendung der neuen Werte konstruierte Kurve ist eine fast vollkommen störungsfreie Hyperbel. Nach Aufstellung der Formel

$$(\Phi + m)(L + n) = k \qquad \text{III}1)$$

gehen wir nach derselben Methode wie bei vorigem Beispiele vor, ersetzen den Ausdruck $k - mn$ durch die neue Konstante c und bilden die 3 allgemeinen Normalgleichungen

Tabelle XIV.[1])

Lichtstärke des Standortes	Mittlere Länge der Hypokotyle (mm)
1	1·5
$\frac{1}{2}$	3·5
$\frac{1}{4}$	6·8
$\frac{1}{10}$	15·6
$\frac{1}{50}$	28·0
$\frac{1}{100}$	50·5
$\frac{1}{1500}$	55·2
$\frac{1}{2000}$	64·2
$\frac{1}{2500}$	65·2
$\frac{1}{\infty}$	65·6

$$|\Phi L| + |\Phi| n + |L| m = Nc \qquad \text{III}2)$$
$$|\Phi L^2| + |\Phi L| n + |L^2| m = |L| c \qquad \text{III}3)$$
$$|\Phi^2 L| + |\Phi^2| n + |\Phi L| m = |\Phi| c \qquad \text{III}4),$$

aus welcher (s. Tab. XV) die 3 speziellen Normalgleichungen

$$806\cdot172 + 189\cdot52\,n + 356\cdot1\,m = 10\,c \qquad \text{III}5)$$
$$10.271\cdot5109 + 806\cdot171\,n + 19.361\cdot43\,m = 356\cdot1\,c \qquad \text{III}6)$$
$$29.922\cdot42793 + 13.237\cdot1252\,n + 806\cdot171\,m = 189\cdot52\,c \qquad \text{III}7)$$

[1]) Abhängigkeit des Längenwachstums des Hypokotyls von Lepidium sativum von der Lichtstärke nach *Wiesner* [70], S. 235ff.

Tabelle XV.

Φ	L	ΦL	Φ²	L²	Φ²L	ΦL²
100	1·5	150	10.000	2·25	15.000	225
50	3·5	175	2.500	12·25	8.750	612·5
25	6·8	170	625	46·24	4.250	1.156
10	15·6	156	100	243·36	1.560	2.433·6
3·33[1]	28·0	93·333	11·1111	784·00	311·11111	2.613·3333
1	50·5	50·5	1·0	2550·25	50·5	2.550·25
0·1	55·2	5·52	0·01	3047·04	0·552	304·704
0·05	64·2	3·21	0·0025	4121·64	0·16050	206·0820
0·04	65·2	2·608	0·0016	4251·04	0·10432	170·0416
0·00	65·6	0·000	0·0000	4303·36	0·00000	0·0000
189·52	356·1	806·171	13.237·1252	19.361·43	29.922·12793	10.271·5109
[Φ]	[L]	[ΦL]	[Φ²]	[L²]	[Φ²L]	[ΦL²]

folgen, durch deren Auflösung sich zunächst für

n, m, c

die Werte 0·40272191, 3·11785294, 199·27622 ergeben und hernach für $k = c + m n$ der Wert 200·53185 folgt. Schreibt man nun noch $100\,\varphi$ für Φ, so erhält das Gesetz die Form

$$(100\,\varphi + 3{\cdot}12)\,(L + 0{\cdot}40) = 200{\cdot}53 \qquad \text{III}\,8)$$

oder

$$L = \frac{200{\cdot}53}{100\,\varphi + 3{\cdot}12} - 0{\cdot}40 \qquad \text{III}\,9)$$

Die aus letzterer Formel berechneten 10 L-Werte sind

Tabelle XVI.	1·5, 3·4, 6·7, 14·9, 30·7, 48·3, 61·9, 62·9, 63·1, 63·9
gegenüber den beobachteten	1·5, 3·5, 6·8, 15·6, 28·0, 50·5, 55·2, 64·2, 65·2, 65·6,
die Abweichungen ersterer von letzteren	0·0, −0·1, −0·1, −0·7, +2·7, −2·2, +6·7, −1·3, −2·1, −1·7.

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend (bloß der 7. Wert zeigt eine erheblichere Abweichung) und tritt besonders in der graphischen Darstellung hervor: die beiden Kurven fallen beinahe zusammen.

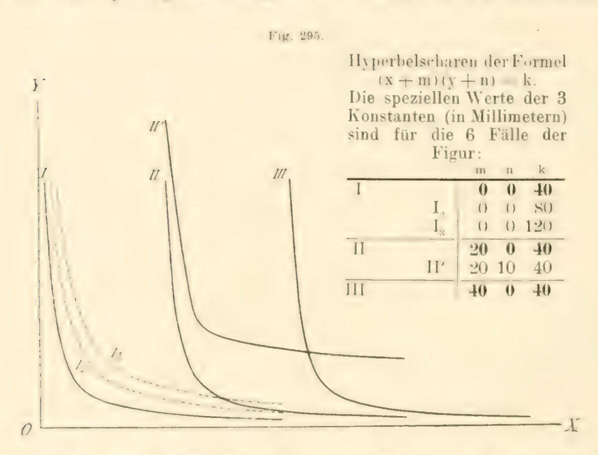
Nun wollen wir noch einen Blick auf ein oben (S. 637 f.) bereits berührtes Problem werfen, das sich mit der Vitalresistenz von Mikroorganismen gegen chemische Schädigungen von verschiedener Intensität bei verschieden langer Einwirkungsdauer beschäftigt. In der a. a. O. erwähnten Abhandlung von *Th. Paul* und *P. Krönig* wird in einer Tabelle von 5 Spalten die Anzahl der Milzbrandsporen angegeben, welche in einer Aufschwemmung von bekanntem Gehalt bei Einwirkung von wässeriger $HgCl_2$-Lösung, die in 5 verschiedenen Konzentrationen, immer bei derselben Temperatur, zum Versuche verwendet wurde, nach Zeiträumen von verschieden langer Dauer noch am Leben geblieben waren. Trägt man

---

[1]) Bei Berechnung der entsprechenden Werte der anderen Spalten wurde nicht von diesem periodischen Dezimalbruch, sondern, wegen der größeren Genauigkeit, von $\frac{100}{30}$ ausgegangen, was auch einfacher ist.

für jede Konzentration verschiedene Zeitpunkte der Einwirkung auf die eine, die jeweilig ermittelte Anzahl überlebender Sporen auf die andere Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf, so erhält man eine Schar von 5 gleichseitigen Hyperbeln, welche bezüglich der Zeitachse um so mehr vom Ursprung wegrücken, je geringer die Konzentration ist, während sie bezüglich der zweiten Achse die gleiche Lage zu haben scheinen. Die Anzahl der überlebenden Sporen mit v, die entsprechenden Zeiten mit t bezeichnet, wäre die Formel der Hyperbeln $(v + a)(t + b) = k$, wobei a wahrscheinlich für alle Konzentrationen gleich ist, b mit fallender Konzentration steigt. Würde man dieselbe Konzentration bei Aufschwemmungen von verschiedenem Sporengehalt prüfen, dann würde b immer gleich bleiben, a aber mit dem Sporengehalt steigen, und was endlich die dritte Konstante

Fig. 295.



anbelangt, so kann kein Zweifel bestehen, daß diese charakteristisch ist einerseits für die Art des untersuchten Organismus, andrerseits für die Natur des angewendeten chemischen Mittels. In graphischer Darstellung bestimmen a und b die Lage der Hyperbeln (bezüglich jeder der beiden Beobachtungskoordinatenachsen), k ihre Gestalt (vgl. die Konstruktionen der Fig. 295).

Jedes als gleichseitige Hyperbel darstellbare Gesetz ist also der Ausdruck der verkehrten Proportionalität, es ist nur zu beachten, daß zur Erzielung der konstanten Produkte jede Variable nicht von dem gewöhnlich angenommenen Nullpunkte ihres Maßsystems aus gemessen werden darf, sondern von einem anderen, jedesmal erst zu ermittelnden, der für den untersuchten Vorgang bei Konstanthaltung aller Faktoren (außer den beiden in Frage stehenden Variablen), die geeignet wären, den Vorgang zu beeinflussen, charakteristisch ist. Berücksichtigt man aber außer den beiden Variablen noch eine dritte — im zuletzt besprochenen Beispiel außer der Sporenan-

zahl und der Einwirkungsdauer die Konzentration der $HgCl_2$-Lösung —, für deren verschiedene Werte das Abhängigkeitsgesetz der beiden ersten Variablen festgestellt wird, so erhält man für jeden Wert der dritten Variablen dasselbe Gesetz der beiden ersten, aber mit verschiedenen speziellen Werten der Konstanten, und die Beziehung aller drei Variablen zueinander wird durch eine Kurvenschar ausgedrückt.

Bei räumlicher Anordnung der Kurven längs einer dritten (im Ursprung der beiden ersten auf diesen senkrecht stehenden) Koordinatenachse in Entfernungen voneinander, die den jeweiligen Werten der dritten Variablen entsprechen, läßt sich eine Fläche durch sie legen, deren jeder Punkt durch seine 3 Koordinaten zueinander gehörige Werte der 3 Variablen bestimmt.

Bei Kurven, aus deren Verlauf man nicht mit Sicherheit auf eine bestimmte Formel schließen kann, ist es notwendig, die Versuchswertepaare so auszuwählen, daß die Werte der unabhängigen Variablen eine Reihe von bestimmten Eigenschaften bilden, worauf geprüft werden muß, ob die entsprechenden Werte der abhängigen ebenfalls eine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Ist letztere gefunden, dann lassen sich aus den beiden Reihen die Formeln der einander entsprechenden Glieder aufstellen, aus denen die Formel der Kurve berechenbar ist (s. Anm. 6, S. 664). Oder man kann aus der Schnelligkeit des Ansteigens der einen Variablen im Verhältnis zur anderen einen Schluß auf die Eigenschaften der Kurve ziehen, wie es bei folgendem Beispiel der Fall ist. Kurzdauernde, schnell aufeinander folgende Lichteindrücke von gegebener Intensität unterscheidet das menschliche Auge endlich nicht mehr als gesonderte Reize; es nimmt vielmehr, wenn der Wechsel hell—dunkel genügend schnell erfolgt, einen kontinuierlichen Lichteindruck wahr. Als Verschmelzungsfrequenz pro Sekunde (= die zum Aufhören des Flimmerns, also zum Entstehen des kontinuierlichen Lichteindruckes notwendige Frequenz, bei gleicher Dauer der hellen und der dunklen Phase) fand *Baader* für 5 verschiedene Lichtstärken (x), deren schwächste mit der Verschmelzungsfrequenz 18·96 als 1 bezeichnet wurde, die in Tabelle XVII[1]) angegebenen Zahlen (y). Die Kurve steigt anfangs steil an (fast parallel zur Ordinatenachse), biegt aber dann um und wird sehr flach (fast parallel zur Abszissenachse). Die Betrachtung der Tabellenwerte zeigt ein unverhältnismäßig schnelles Ansteigen der x gegenüber dem nur mäßigen Ansteigen der y, so daß man vermuten kann, daß in der Formel Potenzen der ersteren eine Rolle spielen. Es soll nun eine Gleichung zwischen einer Potenz von x, x^p, und irgendeiner nicht näher bekannten Funktion von y gesucht werden, und aus ihr der Potenzexponent p und noch andere etwa vorhandene Konstante berechnet werden. Zur Bestimmung von p wird logarithmiert werden müssen, so daß hernach in der Gleichung statt x^p $p \log x$ vorkommt.

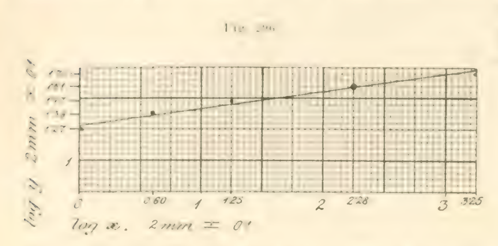
Tabelle XVII.

x	y
1	18·96
4	24·38
18	29·84
193	41·31
1800	50·24

[1]) Nach *Kries*, Die Gesichtsempfindungen, in Bd. III (S. 252) von *Nagels* Handb. d. Physiol. d. Menschen.

Über die andere, y enthaltende Seite der Gleichung kann noch nichts ausgesagt werden. Wir wollen versuchen, ob vielleicht log x zu log y in einer einfachen gesetzmäßigen Beziehung steht. In graphischer Darstellung ergeben die Logarithmen der 5 Versuchswertepaare (Tabelle XVIII) fünf Punkte, die mit ganz geringfügigen Abweichungen dem Verlauf einer Geraden folgen (Fig. 296). Aus dem vorliegenden kleinen Zahlenmaterial läßt sich nicht entnehmen, ob die Abweichungen von der Geraden die Folge einer Gesetzmäßigkeit oder die Folge von Versuchsfehlern sind; wir wollen letzteres und damit als Abhängigkeitsverhältnis der Logarithmen die Formel der Geraden annehmen, womit wir, wie der Erfolg der Rechnung zeigt, tatsächlich der Wahrheit mindestens sehr nahe gekommen sind. Für log x und log y die neuen Variablen X und Y gesetzt wäre also die Formel

Fig. 296.



Graphische Darstellung der (auf 2 Dezimalstellen abgerundeten) Versuchswertepaarlogarithmen der Tabelle XVIII, mit der Ausgleichungsgeraden.

Tabelle XVIII.

X = log x	Y = log y
0·00000	1·27784
0·60206	1·38703
1·25527	1·46480
2·28556	1·61606
3·25527	1·70105

$$Y = A + BX \qquad \text{IV}1)$$

Unterwerfen wir diese Gleichung dem bei den früheren Beispielen angewendeten Ausgleichungsverfahren[1], so wären die 2 allgemeinen Normalgleichungen

$$[Y] = NA + B[X] \qquad \text{IV}2)$$

$$[XY] = A[X] + B[X^2] \qquad \text{IV}3)$$

aufzustellen, aus denen durch Berechnung der Summenausdrücke die speziellen Normalgleichungen

$$7\cdot45678 = 5\ A + 7\cdot39816\ B \qquad \text{IV}4)$$

$$11\cdot9120565969 = 7\cdot39816\ A + 17\cdot758746303\ B \qquad \text{IV}5)$$

hervorgehen, welche für die beiden Konstanten die Werte

$$A = 1\cdot300485$$

$$B = 0\cdot128999$$

ergeben. Ersetzt man nun in Gleichung IV1) die Variablen durch die ursprünglichen logarithmischen Ausdrücke, die Konstanten durch ihre speziellen Werte, so geht die Formel in

$$\log y = 1\cdot300485 + 0\cdot128999 \log x \qquad \text{IV}6)$$

[1]) Einwendungen dagegen s. folgende Seite.

über. Aus dieser lassen sich die Logarithmen vollständig entfernen, wenn man 1·300485 als Logarithmus eines erst zu suchenden Numerus auffaßt; da 1·300485 der Logarithmus von 19·9745 ist, läßt sich Gleichung (v6) auch in der Form

$$\log y = \log 19{\cdot}9745 + 0{\cdot}128999 \log x \qquad (v7)$$

schreiben, welche, bei gleichzeitiger Kürzung der Dezimalstellen, in Gleichung

$$y = 19{\cdot}97\, x^{0{\cdot}129} \qquad (v8)$$

umformbar ist. Es soll nun gleich geprüft werden, ob letztere tatsächlich der richtige mathematische Ausdruck des herrschenden Gesetzes ist. Zuvor sei aber noch auf die Möglichkeit einer weiteren Abänderung hingewiesen: Durch eine kleine Abrundung jeder der beiden Konstanten kann man der Formel eine handlichere Gestalt verleihen, ohne mit dieser Willkürlichkeit einen großen Fehler zu begehen. Durch die geringfügige Vermehrung des Koeffizienten um 0·03 erhält man eine ganze Zahl, 20, durch die Verminderung des Potenzexponenten um 0·004 eine als gemeinen Bruch aufschreibbare Zahl, $0{\cdot}125 = \frac{1}{8}$, so daß die Formel bei gleichzeitiger Ersetzung des Potenzexponenten $\frac{1}{8}$ durch den Wurzelexponenten 8 die Gestalt

$$y = 20\sqrt[8]{x} \qquad (v9)$$

erhält. Wie gut die Gleichung auch in dieser[1], nicht bloß in der ersteren Form das Gesetz wiedergibt, ist aus Tabelle XIX zu ersehen.

Tabelle XIX.

	Berechnet aus (v8)	Beobachtet	Berechnet aus (v9)
y_1	19·97	**18·96**	20·00
y_2	23·88	**24·38**	23·78
y_3	28·99	**29·84**	28·87
y_4	39·37	**41·31**	38·61
y_5	52·52	**50·24**	51·04

Wenn wir die letzte Aufgabe ganz nach Analogie der früheren gelöst und hierbei auch ganz gute Resultate erzielt haben, so ist die angewendete Methode in diesem Falle vom mathematischen Standpunkte aus doch nicht ganz einwandfrei: durch die Normalgleichungen wurden ja nicht die den Beobachtungsgrößen selbst, sondern die ihren Logarithmen am besten genügenden speziellen Werte der Konstanten ermittelt. Um letztere aber so zu bestimmen, daß die Beobachtungswerte selbst ausgeglichen werden, müßte man hier, wie in vielen anderen Fällen, auf die relativ einfache Berechnung mittelst Normalgleichungen verzichten und dafür eine Methode anwenden, welche vorerst Näherungswerte bestimmt und diese allmählich verbessert. Über die Ausführung solcher Berechnungen siehe *Steinhauser* [84], S. 154—178.

Obwohl in unseren Beispielen nur je eine Versuchsreihe die Grundlage der Berechnung bildete, war die herrschende Gesetzmäßigkeit mit ge-

[1]) Sie ist als Approximationsformel gedacht, um auf den ersten Blick einen leicht faßbaren, der Wahrheit ganz nahe kommenden Begriff von der Art des Abhängigkeitsverhältnisses der beiden Variablen zu geben, nicht etwa, um aus ihr tatsächlich Werte zu berechnen.

nügender Schärfe zu erkennen und die berechneten speziellen Werte der Konstanten sind, wenn sie auch nicht beanspruchen dürfen, als vollkommen genau zu gelten, immerhin recht gute Annäherungen an die das jeweilige Gesetz besser erfüllenden Werte, die bei Verwendung eines reichlicheren Beobachtungsmaterials zum Vorschein kommen würden. Zur Ermittlung der letzteren müßte man nämlich mit einer größeren Anzahl von unter ganz gleichen Umständen zustande gekommenen Versuchsreihen arbeiten, die den gleichen Werten der unabhängigen Variablen entsprechenden Werte der abhängigen würden in den einzelnen Versuchsreihen nicht ganz übereinstimmen und erst ihre Mittelwerte würden zur Berechnung zu verwenden sein. Auf diese Weise würde man endlich über eine Reihe von Wertepaaren verfügen, die bereits unter Verwendung eines Ausgleichungsverfahrens gebildet worden sind und die infolgedessen auch eine Kurve liefern, die weniger mit auffälligen Unregelmäßigkeiten behaftet wäre. Die speziellen Werte der Konstanten wären um so genauer zu erwarten — ihrem Idealwerte um so näher kommend —, aus je mehr Einzelwerten die Mittel aufgebaut worden sind.

Bei der besonderen Beschwerlichkeit der Arbeit, die nach der Aufstellung der allgemeinen Normalgleichungen beginnt, ist der Wunsch nach Erleichterungen naheliegend. Auf den Vorteil, den die Verwendung von Rechentafeln bietet, haben wir bereits hingewiesen (S. 577, Anm.[2]). Ferner wird man bestrebt sein, die zu lösenden Gleichungen auf eine möglichst einfache Form zu bringen. Bei der Berechnung der Produkte und Potenzen, welche man zur Ermittlung der Summenausdrücke der Normalgleichungen benötigt, darf aber durchaus keine Abkürzung der Dezimalstellen vorgenommen werden. Bei der Auflösung der speziellen Normalgleichungen sind Kürzungen in beschränktem Maße zulässig, doch müssen bei den Divisionen oft sehr viele Dezimalstellen entwickelt werden, wobei man sich nach der Anzahl der im Endresultat gewünschten Stellen zu richten hat. Bei der Aufstellung der allgemeinen Normalgleichungen kann man gelegentlich durch Zusammenziehung von Konstanten Vereinfachungen erzielen. Keinesfalls dürfen aber Veränderungen an den Variablen in der Weise vorgenommen werden, daß man einen beide Variable enthaltenden Ausdruck als neue Variable einführt, da die Berechnung sonst zu anderen Resultaten führen würde. Man darf also durchaus nicht etwa in der Formel $y = ax + bx^2$ das etwas schwerfällige Rechnen mit dem Quadrate dadurch erleichtern wollen, daß man zunächst durch x dividiert, $\frac{y}{x} = a + bx$, und nach Ersetzung von $\frac{y}{x}$ durch die neue Variable z nach der bequemeren Formel $z = a + bx$ rechnet.

Will man die mittlere Abweichung M der berechneten und der beobachteten Werte angeben, so verfährt man ähnlich wie bei der Angabe des mittleren Fehlers bei der Ausgleichung direkter Beobachtungen (siehe S. 575f.), nur benützt man zur Division der Summe der Quadrate der Einzelabweichungen nicht die um 1 verminderte Anzahl N der Einzelbeobachtun-

gen, sondern die um die Anzahl z der Konstanten (= Anzahl der Normalgleichungen) verminderte: $M_v = \sqrt{\frac{[v^2]}{N - z}}$. Diese Angabe kann aber nur dann ihren Zweck vollkommen erfüllen, wenn das Zahlenmaterial nach den eingangs S. 658 dargelegten Grundsätzen gewonnen wurde. Andernfalls würde nämlich jede zufällige Abweichung, deren Betrag einigermaßen erheblich ist, die Größe der mittleren Abweichung sehr bedeutend beeinflussen und das Resultat der Berechnung ungünstiger erscheinen lassen, als es wirklich ist. So zeigt unser drittes Beispiel (S. 652 f.) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung (vgl. die Abweichungen S. 653, Z. 14 v. u.), als mittlere Abweichung würde man aber trotzdem einen ziemlich hohen Betrag erhalten:

$$M_v = \pm \sqrt{\frac{66{\cdot}70}{10 - 3}} = \pm \sqrt{9{\cdot}53} = \pm 3{\cdot}10,$$

wegen der einzigen nicht geringfügigen Abweichung von 6·7, die der 7. Punkt hat, deren Quadrat 44·89 allein viel größer (mehr als doppelt so groß) ist als die Summe der Quadrate aller übrigen Abweichungen, 21·81.

2. Allgemeines über die Aufstellung empirischer Formeln.

Von dem ganzen einer gegebenen Gleichung entsprechenden Kurvenzug kommt für das untersuchte Abhängigkeitsverhältnis nur ein beiderseits begrenztes Stück in Betracht, da die unabhängige Variable, wenn sie einen Wert annimmt, der über einen ganz bestimmten Maximal- oder Minimalwert hinausgeht, Verhältnisse schafft, unter denen der zu untersuchende Vorgang überhaupt nicht stattfindet. Handelt es sich z. B. um die Untersuchung der Abhängigkeit eines Lebensvorganges von der Temperatur, so wird selbstverständlich bei einer gewissen zu hohen Temperatur sich kein Kurvenpunkt mehr bestimmen lassen, da das Leben überhaupt nicht möglich ist; aber auch die nächst tieferen Temperaturen, die das Leben zwar nicht sofort vernichten, können es bereits derartig schädigen, daß der Vorgang, da an einem zugrunde gehenden Organismus beobachtet, als nicht mehr unter denselben Verhältnissen sich abspielend betrachtet werden darf, und wenn die dem oberen Temperaturextrem sehr nahe liegenden Temperaturen für die abhängige Variable Werte ergeben, die das für die tieferen Temperaturen ermittelte Gesetz nicht mehr erfüllen, so ist das eben auf die geänderten Verhältnisse zurückzuführen. Daraus folgt also der Schluß: Werte, die den Extremen, außerhalb derer der Vorgang unmöglich ist, zu nahe liegen, können von der ausgeglichenen Kurve stark abweichen (oder weniger richtig ausgedrückt: folgen nicht mehr dem Gesetz). Eine andere Möglichkeit ist die, daß der Vorgang früher unmöglich wird, als die Lebensgrenze erreicht ist; dann wird mit der Annäherung der unabhängigen Variablen an ihr Extrem der Wert

der abhängigen Variablen immer kleiner, bis letztere einen Wert erreicht, den der Beobachter als Null zu bezeichnen genötigt ist, da er das Ablaufen des zu untersuchenden Vorganges nicht mehr nachweisen kann; dabei kann man sich aber noch immer vorstellen, daß die abhängige nicht wirklich 0 geworden ist (die Kurve also die Achse der abhängigen Variablen nicht schneidet), sondern bloß minimale und noch immer kleiner werdende Werte annimmt (die Kurve würde sich dann asymptotisch der Achse nähern).

Das durch die Beobachtungspunkte gelegte Kurvenstück ist manches Mal zu kurz und zu wenig charakteristisch gekrümmt, um als Bestandteil einer bestimmten Kurve erkannt zu werden. Aber auch dann läßt sich eine mehr oder weniger genügende Formel aufstellen. Hat man N Punkte durch Beobachtung festgestellt, so gibt jede beliebige wie immer gebaute Gleichung zwischen den beiden Variablen, die gerade N Konstante (in allgemeinen Zahlen) besitzt, durch Berechnung der speziellen Werte der Konstanten eine Formel, die alle zur Berechnung verwendeten Beobachtungspunkte genau wiedergibt. Denn da es sich um N Gleichungen (aus den N Beobachtungswertepaaren) mit N Unbekannten (den N Konstanten) handelte, war die Aufgabe bestimmt und deshalb ohne Ausgleichungsverfahren lösbar, die Formel darf aber deshalb nicht darauf Anspruch erheben, als der richtige Ausdruck eines Naturgesetzes betrachtet zu werden. Man wird vielmehr, falls es nicht gelingt, auf irgend eine Weise zur Annahme eines bestimmten Gesetzes zu gelangen, als Ersatz für dasselbe, wenn man überhaupt eine Formel aufstellen will, eine möglichst einfache und dabei der Beobachtungskurve trotzdem möglichst gut genügende aufsuchen. Man wird also bei N Beobachtungswertepaaren eine Formel annehmen, die weniger als N Konstante besitzt, deren spezielle Werte durch Ausgleichungsrechnung festzustellen sind. Die einfachste geeignete Formel ist das Polynom $y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 \ldots\ldots$ Für einen sehr schwach gekrümmten Kurvenbogen wird man bereits mit den beiden ersten Gliedern, $y = a + bx$, der Gleichung einer Geraden, auskommen; die durch die Ausgleichungsrechnung ermittelten speziellen Werte für a und b ergeben von den vielen bei graphischer Ausgleichung als Ersatz für den Bogen möglichen Geraden diejenige, welche den Beobachtungswerten am besten genügt. Findet man ein zu starkes Abweichen der Geraden von der Beobachtungskurve, dann wird man die Formel durch eine andere mit mehr Konstanten ersetzen: $y = a + bx + cx^2$. Je mehr Beobachtungswerte vorliegen, desto leichter ist es möglich, daß auch diese Formel nicht genügt; in diesem Falle kann man die Aufnahme einer weiteren Konstanten ($y = a + bx + cx^2 + dx^3$) versuchen, und so könnte man theoretisch, wenn die Formel mit 4 Konstanten auch noch nicht zu genügen scheint, noch ein fünftes Glied annehmen — die Berechnung würde sich dann immer schwerfälliger gestalten und man hätte eigentlich nicht viel gewonnen; denn das genannte Polynom ist ja nur ein Notbehelf, den man als Ersatz für das nicht bekannte wirkliche Gesetz verwendet. Durch die Vermehrung der Glieder müssen ja die berechneten Werte den beobachteten besser entsprechen, ohne daß man deshalb behaupten dürfte, dem Gesetze näher gekommen zu sein. So nützlich die Formel für manche technische Zwecke sein mag, um etwa für rein praktische Arbeiten aus einer ausreichenden Anzahl beobachteter Werte durch Berechnung andere, von bestimmten Eigenschaften, vielleicht für eine tabellarische Zusammenstellung, berechnen zu können, so sehr wird man sie bei biologischen Untersuchungen zu vermeiden und dafür lieber dem wirklichen Gesetz auf die Spur zu kommen trachten. Andrerseits läßt die Formel aber auch bei der Verbesserung einer aufgefundenen, die bestehende Gesetzmäßigkeit tatsächlich bereits ausdrückende, aber noch nicht ganz befriedigende Formel verwenden. Es handelt sich z. B. um zwei Größen, die offenkundig zueinander in einer Art umgekehrter Proportionalität stehen, die sich zwar durchaus nicht durch $xy = k$, aber mit ziemlicher, wenn auch noch nicht genügender Genauigkeit durch $(x - m)(y - n) = k$ geben läßt. Bei Umformung der Glei-

chung auf $y = \frac{k}{x - m} + n$ kann man den Ausdruck $\frac{1}{x - m}$ als abhängige Variable ansehen, die bei Vermehrung der Glieder — zur Erzielung größerer Genauigkeit, vgl. vorige Seite, Z. 21 v. u. — als 2., 3., ... Potenz einzuführen und mit Koeffizienten $k_2, k_3, \ldots$ als neuen Konstanten zu versehen sein werden:

$$y = n + \frac{k_1}{(x - m)} + \frac{k_2}{(x - m)^2} + \ldots\ldots$$

oder $y = n + k_1 X + k_2 X^2 + \ldots$. Ebenso könnte man, wenn etwa die Formel $y = a + b \log x$ ein beobachtetes Gesetz nicht genügend genau wiedergibt, versuchen, durch die Formel $y = a + b \log x + c \log^2 x$ eine bessere Übereinstimmung zu erzielen.

Ableitungen und spezielle Berechnungen siehe bei *Steinhauser*.

3. Die mathematische Fassung von Hypothesen.

Oft läßt sich über den Ablauf eines Vorganges auf Grund gewisser Überlegungen oder durch Analogie mit anderen Vorgängen eine Formel aufstellen, welche zwar nicht geeignet ist, unmittelbar durch die Beobachtungsresultate auf ihre Richtigkeit geprüft zu werden, wohl aber nach einer gewissen Umformung: die Formel gibt die Beziehungen zweier den Vorgang charakterisierenden Beobachtungsgrößen als Differentialgleichung wieder. Da ein Vorgang als eine Reihe von stetig ineinander übergehenden Zuständen gedacht werden kann, läßt sich von der Geschwindigkeit, mit der diese Veränderung jeweils vor sich geht, sprechen, und im Sinne dieser übertragenen Bedeutung des Geschwindigkeitsbegriffes kann man außer der Geschwindigkeit bewegter Massen etwa eine Auflösungsgeschwindigkeit annehmen, oder eine Abkühlungsgeschwindigkeit, Wellenfortpflanzungsgeschwindigkeit, Reaktionsgeschwindigkeit u. dgl. Kann man nun die Geschwindigkeit — als Differentialquotient ausgedrückt —, auf Grund einer irgendwie berechtigten Annahme, einer gewissen Beziehung zweier beobachtbarer Größen gleichsetzen und integriert diese Differentialgleichung, so erhält man eine Formel, aus welcher man durch Einsetzung spezieller Werte der Beobachtungsgrößen unmittelbar ihre und damit auch der gemachten Annahme Richtigkeit, bzw. bei Nichterfüllung der Gleichung durch die Beobachtungswerte die Unrichtigkeit der gemachten Annahme erkennen kann.

Madsen und *Jürgensen* [1]) beobachteten, daß eine Ziege, der sie 40 cm^3 einer Choleravibrionenkultur injiziert hatten und täglich etwas Blut aus der Jugularvene entnahmen, ein Serum lieferte, dessen agglutinierende Kraft (q) in den ersten Tagen bis zu einem Maximum (am 8. Tag) anstieg, dann aber erst rasch und allmählich immer langsamer abfiel. *Madsen* nahm an, daß der Abfall annähernd nach dem für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion geltenden Gesetze erfolge: die Geschwindigkeit wäre zu jeder Zeit (t) der bestehenden Konzentration (durch die agglutinierende Kraft ausgedrückt) proportional; die Formel enthält dann eine Potenz von q (der Wert des Potenzexponenten n muß erst durch Rech-

[1]) Zit. nach *Arrhenius* [4], S. 3—6.

nung bestimmt werden) und einen Proportionalitätsfaktor k, also $\frac{dq}{dt} = kq^n$. Durch Integrieren erhält man nach der Umformung $\frac{dt}{dq} = \frac{1}{kq^n} = \frac{1}{k} \cdot q^{-n}$ zunächst $t = \frac{1}{k} \cdot \frac{q^{-n+1}}{-n+1} + C = \frac{1}{k(1-n)} \cdot \frac{1}{q^{n-1}} + C$ und $\frac{1}{q^{n-1}} = t \cdot k (1-n) - C\,k(1-n)$. Für $k(1-n)$ und $-Ck(1-n)$ lassen sich die neuen Konstanten K und K′ einführen, wodurch die Formel auf $\frac{1}{q^{n-1}} = t \cdot K + K'$ vereinfacht wird. Die Versuche haben ein genügendes Übereinstimmen der Formel mit den Beobachtungswerten ergeben. Für n fand sich im angeführten Versuch mit der Ziege 3·5, bei anderen Versuchen andere Werte; für den Zerfall von Antikörpern im menschlichen Körper fand *Madsen* häufig $n = 2$. — Die Beeinflussung der Toxine durch ihre Antitoxine oder manche andere Stoffe, sowie die Abschwächung der Toxine mit der Zeit oder mit der Temperatur geht, wie bereits in zahlreichen speziellen Fällen nachgewiesen wurde[1], nach den für chemische Reaktionen geltenden, auf das Massenwirkungsgesetz von *Guldberg* und *Waage* zurückführbaren Gesetzen vor sich.[2])

Auf Grund gewisser Voraussetzungen können für komplizierte Vorgänge, die zur Durchführung numerischer Berechnungen noch nicht genügend bekannt sind, Formeln aufgestellt werden, die sie dem Verständnis näher bringen. In solcher Weise hat *O. Weiss*[3]) die Frage beantwortet, wieso es möglich ist, daß durch die Flimmerbewegung einzelliger Organismen, die nach zwei entgegengesetzten Richtungen erfolgt, nur nach einer Richtung ein Effekt (nämlich die Vorwärtsbewegung des eigenen Körpers oder auch anderer in genügender Nähe befindlicher Körperchen) zustande kommt. Zur Vereinfachung der Aufgabe wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Die Bewegung finde im Wasser statt.
2. Die Bewegung jedes Wimpernhaares erfolge in einer Ebene.
3. Das Haar sei gerade und zylindrisch.
4. Jede halbe Schwingung gehe mit konstanter Geschwindigkeit vor sich.

Ist p der Druck, den ein mittlerer Punkt der Zilie auf das Wasser ausübt, und ist dieser proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit, dann besteht die Formel zu Recht $p = kv^2$ (wobei k eine Konstante ist); bei einer halben Schwingung von der Amplitude s ist die Energie $E = ps = kv^2 \cdot s$, und wenn die Amplitude in der Zeit t durchlaufen wird, dann ist der Effekt

[1]) Eine Zusammenstellung liefert *Arrhenius* [4].

[2]) Genauere Angaben hierüber sowie Rechenbeispiele finden sich (unter *Guldberg, Waage*, Massenwirkungsgesetz, mono- oder unimolekulare und bimolekulare Reaktionen) in den zitierten Lehrbüchern der Differentialrechnung [73—76], sowie bei *Höber*, Physikal. Chemie d. Zelle (Leipzig, Engelmann).

[3]) „Die Flimmerbewegung.“ IV. Bd. von *Nagels* Hdbch. d. Physiol. d. Menschen. S. 678.

$N = \frac{kv^2 s}{t} = kv^2 \cdot v = kv^3$. Der Nutzeffekt wäre sonach proportional der 3. Potenz der Geschwindigkeit, d. h. die Fortbewegung geht in der Richtung vor sich, in der das Schlagen schneller erfolgt.

Anmerkungen.

1. (Zu S. 584.) Ein Schema für eine derartige Untersuchung wäre etwa folgendes: Es sei die Abhängigkeit eines Wachstumsprozesses von den Temperatur- und Lichtverhältnissen zu untersuchen; es kommen also 4 Variable in Betracht: Zeit, Temperatur und Licht als unabhängige, die vom Experimentator nicht direkt beeinflußbare Volum- oder Massenzunahme, an der das Wachstum beurteilt wird, als abhängige Variable. Bei willkürlichen Abänderungen einer der drei ersten Variablen, bei Konstanthaltung der beiden übrigen, ergeben sich folgende Versuchsreihen: 1. Bestimmung der innerhalb verschieden langer Zeiträume bei gleichbleibender Temperatur und gleichbleibendem Licht sich einstellenden Wachstumsgröße. 2. Bestimmung der innerhalb einer gegebenen Zeit und unter denselben Lichtverhältnissen bei verschiedenen Temperaturen sich einstellenden Wachstumsgröße. 3. Bestimmung der innerhalb einer gegebenen Zeit und bei derselben Temperatur unter verschiedenen Lichtverhältnissen sich einstellenden Wachstumsgröße. Jede Versuchsreihe läßt sich weiter in mehrere Unterreihen zerlegen, da die Konstanthaltung der zwei Faktoren in verschiedenen Höhen der bei ihnen möglichen Werte erfolgen kann.

2. (Zu S. 594.) Eine Kurvenschar wird von allen Kurven gebildet, die durch dieselbe Gleichung gegeben werden und sich nur durch die speziellen Werte der Konstanten voneinander unterscheiden. Wenn von zwei Kurvenscharen jede Kurve der einen von jeder der anderen rechtwinklig geschnitten wird, so nennt man die Kurven jeder Schar die orthogonalen Trajektorien der Kurven der andern. Die beiden Scharen können von gleichartigen Kurven gebildet werden (z. B. 2 Scharen konfokaler Parabeln) oder von ungleichartigen (z. B. eine Schar konfokaler Ellipsen und eine Schar bezüglich derselben zwei Brennpunkte konfokaler Hyperbeln).

3. (Zu S. 632.) Daß $h = at + bt^2$ tatsächlich die Gleichung einer Parabel ist, läßt sich folgendermaßen nachweisen: Die Scheitelgleichung einer Parabel, d. h. die Gleichung einer Parabel, deren Scheitel im Koordinatenanfangspunkt liegt und deren Achse mit der positiven Richtung der Abszissenachse zusammenfällt, ist $y^2 = 2px$ (die Konstante p, der Parameter, ist bekanntlich die Entfernung des Brennpunktes von der Leitlinie der Parabel); für vorliegende Parabel wäre die Gleichung in bezug auf ein neues vom Parabelscheitel S aus als Ursprung errichtetes Koordinatensystem (Fig. 297, S. 664), da die Achse der Parabel mit der positiven Seite der H-Achse zusammenfällt, durch die Gleichung $T^2 = 2pH$ gegeben, wobei T und H die Koordinaten jedes Punktes der Parabel in diesem neuen Koordinatensystem bedeuten. Mit Hilfe der Koordinaten des Punktes S im alten System, n und m (n ist eine negative Zahl, IV. Quadrant!), läßt sich jeder T- und H-Wert durch einen entsprechenden t- und h-Wert dadurch geben, daß man von letzterem m bzw. n subtrahiert:

$$T = t - m$$
$$H = h + n,$$

so daß die Formel $T^2 = 2pH$ in $(t - m)^2 = 2p(h + n)$ übergeht. Aus letzterer erhält man $t^2 - 2tm + m^2 = 2ph + 2pn$ und $h = t^2 \cdot \frac{1}{2p} - t \cdot \frac{m}{p} + \frac{m^2}{2p} - n$; es ist sonach $\frac{1}{2p} = b$ und $-\frac{m}{p} = a$. Der Ausdruck $\frac{m^2}{2p} - n$ muß gleich 0 sein, was bei einer durch den Ursprung gehenden Parabel tatsächlich der Fall ist; man braucht bloß die Koordinaten des Punktes O, also $h = 0$ und $t = 0$ in die Formel einzusetzen, um dies zu erkennen. Dasselbe Resultat erhält man auch bei Verwendung der Koordinaten des

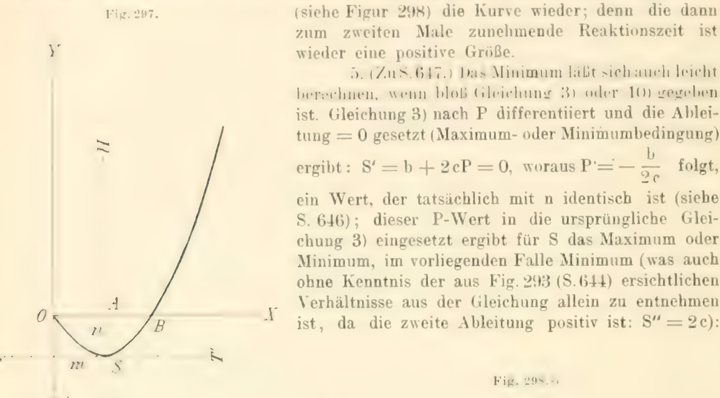
zweiten Punktes, dessen $h = 0$ ist, des Punktes B; dessen t-Wert ist 2m (siehe Figur); für h und t die Werte 0 und 2m in die Formel eingesetzt, gibt die Gleichung

$0 = (2m)^2 \frac{1}{2p} - 2m \frac{m}{p} + \left(\frac{m^2}{2p} - n\right)$, aus welcher ebenfalls $\frac{m^2}{2p} - n = 0$ folgt.

4. (Zu S. 635.) Nimmt man nach *Josts* (l. c.) Vorgang etwa die Reaktionszeit als Maß für die heliotropische Wirkung und trägt ihre Werte als Ordinaten auf, dann erhebt sich nach Erreichung des zweiten Nullpunktes (siehe Figur 298) die Kurve wieder; denn die dann zum zweiten Male zunehmende Reaktionszeit ist wieder eine positive Größe.

5. (Zu S. 647.) Das Minimum läßt sich auch leicht berechnen, wenn bloß Gleichung 3) oder 10) gegeben ist. Gleichung 3) nach P differentiiert und die Ableitung = 0 gesetzt (Maximum- oder Minimumbedingung) ergibt: $S' = b + 2cP = 0$, woraus $P = -\frac{b}{2c}$ folgt, ein Wert, der tatsächlich mit n identisch ist (siehe S. 646); dieser P-Wert in die ursprüngliche Gleichung 3) eingesetzt ergibt für S das Maximum oder Minimum, im vorliegenden Falle Minimum (was auch ohne Kenntnis der aus Fig. 293 (S. 644) ersichtlichen Verhältnisse aus der Gleichung allein zu entnehmen ist, da die zweite Ableitung positiv ist: $S'' = 2c$):

Fig. 297.



X- und *Y*-Achse: Koordinatensystem der Beobachtungswerte *(t* und *h)*.
T- und *H*-Achse: Transformiertes Koordinatensystem, Achsen denen des ursprünglichen parallel, Ursprung im Scheitelpunkt *S* der zu untersuchenden Parabel; durch Drehung letzterer samt den Achsen in der Ebene im Punkte *S* um -90^0[1]) erhält man die Parabel in der bei der Aufstellung der Scheitelgleichung gewöhnlich gewählten Lage.

Fig. 298.[2])

$$S = a + bP + cP^2 \qquad 3)$$

$$S_{min} = a + b \cdot \left(-\frac{b}{2c}\right) + c\frac{b^2}{4c^2} = a - \frac{b^2}{2c} + \frac{b^2}{4c} = a - \frac{b^2}{4c},$$

in vollständiger Übereinstimmung mit dem auf S. 646 auf ganz andere Weise ermittelten Werte von m.

6. (Zu S. 655.) Zweckmäßig ist es, gleich bei der Anstellung der Versuche der unabhängigen Variablen nicht willkürliche Werte zu erteilen, sondern solche, die in ihrer Aufeinanderfolge einer bestimmten Gesetzmäßigkeit genügen, z. B. eine arithmetische oder geometrische Reihe bilden, oder den Versuch mit so zahlreichen Werten aus-

---

[1]) In der Figur sinnbildlich durch Umlegung der Bezeichnung *T* und *H* ausgedrückt; man braucht bloß die Figur so zu drehen, daß die beiden Buchstaben aufrecht stehen, um die vollständige Analogie der Formel $T^2 = 2pH$ mit der gewöhnlichen Fassung $y^2 = 2px$ einzusehen.

[2]) Nach *Jost* l. c. Fig. 146, S. 572, etwas vereinfacht.

zuführen, daß man aus ihnen die der gewünschten Gesetzmäßigkeit entsprechenden auswählen kann.[1]) Wir wollen hier den Fall betrachten, daß die unabhängige Variable nach einer arithmetischen Reihe steigt, und die entsprechenden Werte der abhängigen sich als geometrische Reihe erweisen.[2]) Ist das 1. Glied der beiden Reihen x und y, dann wären, wenn die Differenz der arithmetischen Reihe mit a, der Quotient der geometrischen mit q bezeichnet wird, die folgenden Glieder:

Glied		
2.	$x + a$	yq
3.	$x + 2a$	yq^2
4.	$x + 3a$	yq^3
.	.	.
.	.	.
.	.	.
n.	$x + (n - 1)a$	yq^{n-1}
(n + 1).	$x + na$	yq^n

Die letzte Zeile der Tabelle enthält das (n + 1)te Glied, also

$$x_{n+1} = x + na$$

$$y_{n+1} = yq^n;$$

für n folgt aus der ersten Gleichung

$$n = \frac{x_{n+1} - x}{a}$$

und aus der zweiten

$$n = \frac{\log \frac{y_{n+1}}{y}}{\log q}.$$

Da das erste Glied x und y konstante Größen sind — sie seien mit ξ und η bezeichnet —, das (n + 1)te aber als Vertreter jedes beliebigen Gliedes einfach durch x und y gegeben werden kann, gehen die beiden Formeln in $n = \frac{x - \xi}{a}$ und $n = \frac{\log y - \log \eta}{\log q}$ über, aus deren Vereinigung $(x - \xi) \log q = a(\log y - \log \eta)$ hervorgeht. Durch Umformung und Zusammenziehung der konstanten Ausdrücke erhält man:

$$x - \xi = \frac{a}{\log q} (\log y - \log)$$

$$\frac{a}{\log q} \quad A$$

$$x - \xi = A \log y - A \log$$

$$\xi - A \log \eta = B$$

$$x = A \log y + B \text{ (Logarithmische Kurve).}$$

Eine weitere Umformung ist folgendermaßen möglich:

$$B = \log b$$

$$A = a \quad ^{3})$$

$$x = a \log y + \log b$$

$$10^x = b\, y^a \quad ^{4})$$

---

[1]) Es gelingt nicht immer, den Versuch unter solchen Bedingungen auszuführen, daß gerade die Werte der Unabhängigen, die man zur Herstellung der gewünschten Reihe braucht, herrschen. Dann wird man durch Interpolation die fehlenden Glieder der Reihe ergänzen. Zum vorläufigen Überblick genügen annähernde Werte, die man oft aus der Kurve der Beobachtungswerte ablesen kann.

[2]) Der noch einfachere Fall zweier arithmetischer Reihen bedarf keiner weiteren Erläuterung, da er die Proportionalität bedeutet, in graphischer Darstellung die Gerade.

[3]) Diese Substitution wird nur aus äußeren Gründen vorgenommen, um das Formelbild gleichmäßiger zu gestalten.

[4]) Ist y die Abhängige, dann sind die Konstanten in anderer Weise zusammenzuziehen. Behält man den Ableitungsweg bis Gleichung $x = A \log y + B$ bei, so würde man dann schreiben:

Bilden beide Variable geometrische Reihen, mit den Quotienten p und q, so wäre die Formel eines beliebigen Gliedes, bei analoger Bezeichnung wie früher, $x = \xi p^n$ und $y = \eta q^n$; durch Elimination von n entsteht die Gleichung $\frac{\log x - \log \xi}{\log p} = \frac{\log y - \log \eta}{\log q}$; durch Umformung und Konstantenzusammenziehung erhält man Gleichungen von der Form $\log x = A + B \log y$ oder $\log y = A + B \log x$ (Potenzkurve) (wir wollen, obwohl die Konstanten in den beiden Formeln verschiedene spezielle Werte haben, einfachheitshalber dieselbe Bezeichnung wählen), die sich in Gleichungen von der Form $x = a y^b$ oder $y = a x^b$ verwandeln lassen.

In ähnlicher Weise würde man auch bei anderen Reihen vorgehen.

Literatur.

Weit entfernt, Vollständigkeit anzustreben, führt dieses Verzeichnis vorwiegend solche Originalabhandlungen und zusammenfassende Darstellungen an, welche zur Erläuterung der behandelten Fragen besonders geeignet sind; diejenigen von ihnen, welche unter anderem als Quellen zur Aufsuchung weiterer Literatur in hervorragender Weise in Betracht kommen, sind durch den Zusatz (Lit.!) hervorgehoben. Arbeiten, die bloß wegen vereinzelter spezieller Angaben erwähnt und bereits in Fußnoten zitiert wurden, sind hier nicht nochmals genannt. — Mathematische Lehr- und Nachschlagsbücher nebst einigen physikalischen Werken sind am Schlusse des Verzeichnisses zusammengestellt.

† (beziehungsweise †) vor dem Titel eines Werkes bedeutet, daß dieses (beziehungsweise einzelne Stellen desselben) eine gewisse Vertrautheit mit höherer Mathematik voraussetzt.

*, daß es zur Untersuchung spezieller Fragen der Biologie (im weitesten Sinn) sich vorwiegend mathematischer Methoden bedient.

(Die mit ⁰ bezeichneten Arbeiten waren mir im Original nicht zugänglich.)

1. *Ambronn H.*, Über die Entwicklungsgeschichte und die mechanischen Eigenschaften des Kollenchyms. Jahrb. f. wissensch. Bot., Bd. XII, 1879—1881, S. 473 ff.
2. *Ammon O.*, Der Abänderungsspielraum. Ein Beitrag zur Theorie der natürlichen Auslese. Sonderabdruck aus der Naturwissensch. Wochenschr. Berlin, F. Dümmler, 1896. (Ref. in Biol. Zentralbl., 17. Bd. 1897, S. 311—314.)
3. *† *Araky S.*, Beiträge zur harmonischen Kurvenanalyse. Zeitschr. f. allg. Physiol., VIII, 1908, S. 405—421.
4. *Arrhenius S.*, Immunochemie. Leipzig, Akad. Verlag, 1907.
5. *Bach H.*, Über die Abhängigkeit der geotropischen Präsentations- und Reaktionszeit von verschiedenen äußeren Faktoren. *Pringsheims* Jahrb. f. wissensch. Bot., Bd. 44, S. 57—123, 1907. (Lit.!) *(Zahlreiche Tabellen und Kurven.)*
6. *Braune W.* und *Fischer O.*, Der Gang des Menschen. I. Teil: Versuche am unbelasteten und belasteten Menschen. Abh. d. math.-phys. Klasse d. kgl. Sächs. Ges. d. Wissensch., Bd. XXI, Nr. IV, 1895.
7. ⁰ *Buchner, Longard* und *Riedlin*, Zentralbl. f. Bakteriol., 1. Abt., Bd. II, S. 1. (Zit. nach *Heim*, Lehrb. d. Bakteriol., Stuttgart, Enke 1911, S. 170; daselbst etwas Lit.!)
8. *Bürker K.*, Zählung und Differenzierung der körperlichen Elemente des Blutes. *Tigerstedts* Handb. d. physiol. Methodik, Bd. II, Abt. 5 (Lit.!).
9. *Camis Mario*, Sul consumo di idrati di carbonio nel cuore isolato funzionante. Zeitschr. f. allg. Physiol., VIII, 1908, S. 371 ff.

$\log y = \frac{x}{A} - \frac{B}{A}$, woraus bei Ersetzung von $\frac{1}{A}$ durch α und $-\frac{B}{A}$ durch β die Formel

$\log y = \alpha x + \beta$ wird, die sich noch in

$y = 10^{\alpha x + \beta}$ umformen läßt.

10. * *Duncker G.*, Korrelationsstudien an den Strahlzahlen einiger Flossen von Acerina cernua L. Biol. Centralbl., Bd. XVII, 1897, S. 785ff. u. 815ff.
11. *Fick Rudolf*, Handbuch der Anatomie und Mechanik der Gelenke unter Berücksichtigung der bewegenden Muskeln. II. Teil: Allg. Gelenk- und Muskelmechanik (im II. Bd. von *Bardelebens* Handb. d. Anat. d. Menschen). Jena 1910. (Lit.!) *(Sehr ausführliche, elementar gehaltene Darstellung mit plastisch wirkenden, stereometrischen Figuren.)*
12. *Fischer Otto*, Methodik der speziellen Bewegungslehre. *Tigerstedts* Handb. d. physiol Meth., Bd. II, Abt. 3, S. 120–316 (Lit.![1]).
13. — —, Der Gang des Menschen. II. Teil: Die Bewegung des Gesamtschwerpunktes etc. Abh. d. math.-phys. Klasse d. kgl. sächs. Ges. d. Wissensch., Bd. XXV, Nr. I, 1899.
14. — —, Theoretische Grundlagen für eine Mechanik der lebenden Körper (Lit.!). Teubners Verlag (TS. XXII).
15. † *Frank O.*, Kymographion, Schreibhebel, Registrierspiegel, Prinzipien der Registrierung. *Tigerstedts* Handb. d. physiol. Methodik, Bd. I, Abt. 4, S. 1–50 (Lit.!).
16. — —, Hämodynamik. Ebenda, Bd. II, Abt. 4 (Lit.!).
17. *v. Frey M.*, Allgemeine Muskelmechanik. Ebenda, Bd. II, Abt. 3 (Lit.!).
18. *Friedenthal H.*, Das Wachstum des Körpergewichtes des Menschen und anderer Säugetiere in verschiedenen Lebensaltern. Zeitschr. f. allgem. Physiol., 1909, IX, 487. *(Bringt Berechnungen über die extra- und intrauterine Wachstumsgeschwindigkeit.)*
19. *Fröschel P.*, Untersuchungen über die heliotropische Präsentationszeit. I. Mitteilung Sitzungsbericht d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, math.-nat. Klasse, Bd. CXVII, Abt. I, 1908.
20. — —, Untersuchungen über die heliotropische Präsentationszeit. II. Mitteilung. Ebenda, Bd. CXVIII, Abt. I, 1909 (Lit.!).
21. *Garten S.*, Die photographische Registrierung. *Tigerstedts* Handb. d. physiol. Methodik, Bd. I, Abt. 1, S. 65–124 (Lit.!).
22. * *van Iterson jun. G.*, Mathematische und mikroskopisch-anatomische Studien über Blattstellungen. Nebst Betrachtungen über den Schalenbau der Miliolinen. Jena 1907.
23. *Jensen P.*, Die Länge des ruhenden Muskels als Temperaturfunktion. Zeitschr. f. allg. Physiol., VIII, 1908, S. 291–342.
24. *Koeppe W.*, Physikalische Chemie in der Medizin. Wien 1900.
25. *Krönig B.* und *Paul Th.*, Die chemischen Grundlagen der Lehre von der Giftwirkung und Desinfektion. Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten, Bd. XXV, 1897, S. 1–112.
26. *Langendorff O.*, Physiologische Graphik, 1891.
27. *Leduc St.*, Das Leben in seinem physikalisch-chemischen Zusammenhang. Übers. v. *Gradewitz*. Halle 1912.
28. *v. Lendenfeld R.*, Bemerkungen über die technische Ausführung und biologische Verwertung mikroskopischer Messungen. Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie, Bd. XXVIII (Jahrg. 1911), S. 27–34.
29. * *Löwi Emil*, Die räumlichen Verhältnisse im Fruchtknoten und in der Frucht von Aesculus in mathematischer Behandlung. Österr. bot. Zeitschr., LXIII. Jahrg. 1913 S. 356–370.
30. * *Ludwig F.*, Über Variationskurven und Variationsflächen der Pflanzen. Bot. Zentralblatt, Bd. LXIV (Jahrg. 16, 1895, IV. Quartal), S. 1, 33, 65, 97.
31. * — —, Weiteres über Fibonaccikurven. Bot. Zentralbl., Bd. LXVIII (Jahrg. 17, 1896, S. 1–8.)
32. * — —, Die Variabilität der Lebewesen und das *Gauß*sche Fehlergesetz. Zeitschr. f. Mathematik und Physik, Bd. 43, 1898 (Lit.!).
33. * *Maillefer A.*, Étude sur le Géotropisme. Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles 5e S. Vol. XLV, 1909, p. 277–312.

---

[1] Chronologisch geordnetes vollständiges Verzeichnis.

34. * *Maillefer A.*, Etude sur la Réaction géotropique. Ebenda. Vol. XLVI, 1910, p. 235 bis 254, 415–432.
35. *Meeh K.*, Oberflächenmessungen des menschlichen Körpers. Zeitschr. f. Biol., Bd. 15, 1879, S. 425.
36. † *Moens, Isebree A.*, Die Pulskurve. Leiden 1878.
37. * *Mansen N.*, Kleine Mitteilung über die Anwendung des horizontalen Mikroskops zur Bestimmung der Reaktionszeit. Ber. d. Deutsch. bot. Ges., Jahrg. 23, 1905, S. 364 ff.
38. *Nagai H.*, Der Einfluß verschiedener Narkotika, Gase und Salze auf die Schwimmgeschwindigkeit von Paramaecium. Zeitschr. f. allg. Pysiol., Bd. VI, 1906, S. 195–212.
39. *Paul Th.*, Entwurf zur einheitlichen Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel. (Sonderabdr. aus der Zeitschr. f. angewandte Chemie, 1901, Heft 14 u. 15.) Berlin, Julius Springer, 1901.
40. * *Perriraz J.*, Etude biologique et biométrique sur Narcissus angustifolius curtis. Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences naturelles, Vol. XLV, Nr. 165, 1909, pag. 153–176.
41. *Pfeffer W.*, Bezugsquelle und Preis einiger Apparate. Bot. Zeitschr., 45, 1887, S. 27 bis 31. *(Kurze Notizen unter anderem über einige Registrierapparate.)*
42. † *Poirot J.*, Die Phonetik. *Tigerstedts* Handb. d. physiol. Methodik, Bd. III, Abt. 6 (Lit.!).
43. *Polowzow Warwara*, Untersuchungen über Reizbewegungen im Pflanzenreich. Jena 1909.
44. *Przibram H.*, Einleitung in die experimentelle Morphologie der Tiere, 1904.
45. —, Anwendung elementarer Mathematik auf biologische Probleme. Leipzig, Engelmann, 1908 (Lit.!).
46. —, Experimentalzoologie. I. Embryogenese. III. Phylogenese. IV. Vitalität.
47. — —, Die Kammerprogression der Foraminiferen als Parallele zur Häutungsprogression der Mantiden. Arch. f. Entwicklungsmechanik (eingeg. 8. XII. 1912), 1913.
48. *Przibram H.* und *Megušar F.*, Wachstumsmessungen am Sphodromantis bioculata. 1. Länge und Massen. Arch. f. Entwicklungsmechanik, 1913.
49. *Pütter A.*, Der Stoffwechsel des Blutegels. I. Teil. Zeitschr. f. allgem. Physiol., Bd. VI, 1907, S. 217–286.
50. — —, Methoden zur Erforschung der Protisten. *Tigerstedts* Handb. d. physiol. Methodik, Bd. I, Abt. 2, 1908, S. 1–68.
51. * — —, Die Ernährung der Fische. Zeitschr. f. allg. Physiol., 1909, S. 147. *(Enthält zahlreiche Tabellen über Stoff- und Energieumsatz.)*
52. *Rautmann H.*, Der Einfluß der Temperatur auf das Größenverhältnis des Protoplasmakörpers zum Kern etc. Arch. f. Zellforschung, Bd. III, S. 44–80.
53. * *Renner O.*, Beiträge zur Physik der Transpiration. Flora, Bd. 100 (1910), H. 10, S. 451–547.
54. *Richards H.*, Über Beeinflussung durch chemische Reize. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 30, 1897.
55. *Rubner M.*, Die Kalorimetrie. *Tigerstedts* Handb. d. physiol. Methodik, I. Bd., Abt. 3, S. 150 ff. (Lit.!).
56. *Sachs J.*[1], Über die Anordnung der Zellen in jüngsten Pflanzenteilen. Arb. d. bot. Inst. Würzburg, Bd. II, 1882 (H. 1, 1878).
57. — —, Über Zellenanordnung und Wachstum. Ebenda, Bd. II, 1882 (H. 2, 1879).
58. *Schreiber O.*, Über die physiologischen Bedingungen der endogenen Sporenbildung bei Bacillus anthracis, subtilis und tumescens. Zentralbl. f. Bakt. etc., Abt. 1, Bd. XX, 1896, S. 353 ff. und 429 ff.
59. * *Schwendener S.*, Das mechanische Prinzip im anatomischen Bau der Monocotylen. Leipzig 1874.

[1]) Die beiden angeführten Abhandlungen finden sich auch in: „Gesammelte Abhandlungen über Pflanzenphysiologie" von *Julius Sachs*, Leipzig, Engelmann 1893 (S. 1067–1125 und S. 1126–1149).

60. *Schwendener S.*, Zur Theorie d. Blattstellungen. Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss., 1883, II. Halbbd.
61. — —, Vorlesungen über mechanische Probleme der Botanik. Herausg. v. *Holtermann*, Leipzig 1909.
62. *Triepel H.*, Einführung in die physikalische Anatomie (Lit.!). Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1902. *(Behandelt die Elastizitäts- und Festigkeitsverhältnisse der menschlichen Gewebe und Organe [146 S.]. Vorangestellt ist ein kurzer elementar gehaltener [70 S.] Abriß der allgemeinen Elastizitäts- und Festigkeitslehre.)*
63. *Verworn M.*, Allgemeine Physiologie. (Zitate n. d. 4. Aufl. 1903 gegeben.)
64. *Vouk V.*, Untersuchungen über die Bewegung der Plasmodien. I. Teil. Die Rhythmik der Protoplasmaströmung. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl., Bd. 119, 1910, S. 858—876.
65. — —, Untersuchungen über die Bewegung der Plasmodien. II. Teil. Studien über die Protaplasmaströmung. Denkschr. d. math.-nat. Kl. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Bd. LXXXVIII, 1912, S. 653—692.
66. * *Wiesner J.*, Untersuchungen über die charakteristischen Riefen an den Achsenorganen der Pflanzen. Sitzungsber. d. math.-nat. Kl. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, XXXVII. Bd., 1859, S. 704—718.
67. — —, Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Entwicklung von Penicillium glaucum. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, 1873, Bd. LXVII, Abt. 1.
68. * — —, Über rationale und irrationale Divergenzen. Flora, 1875, Nr. 8 u. 9.
69. — —, Über eine neue Konstruktion des selbstregistrierenden Auxanometers Flora 59, (1876), S. 467 ff. *(Bespricht unter anderem Fehlerquellen einer älteren Konstruktion, denen der neue Apparat nicht unterworfen ist, „da derselbe alle Zuwachse nicht in einem Kreisbogen, sondern in einer zum Zuwachs parallelen, also vertikalen Linie verzeichnet . . .“)*
70. — —, Der Lichtgenuß der Pflanzen. Leipzig, Engelmann, 1907.
71. † *Wirth W.*, Psychophysik. *Tigerstedts* Handb. d. physiol. Methodik, Bd. III, Abt. 5 (Lit.!).
72. *Zehl B.*, Über die Beeinflussung der Giftwirkung durch die Temperatur etc. Zeitschr. f. allgem. Physiol., Bd. VIII, 1908, S. 140—190.

Mathematische Literatur.

I. Infinitesimalrechnung.

Obwohl sehr viele biologische Probleme sich mit den Mitteln der elementaren Mathematik verfolgen lassen, bedienen sich immer mehr Autoren der höheren Mathematik, in der richtigen Überzeugung, daß sie auf diesem Wege leichter ans Ziel, manchmal aber auch weiter kommen. Die Kenntnis wenigstens der Grundzüge der Infinitesimalrechnung wird also immer unentbehrlicher.[1]) Somit erscheint es, obwohl unsere

[1]) Es werden bereits seit geraumer Zeit Stimmen laut, welche vorschlagen, den Mathematikunterricht in der Mittelschule in der Richtung zu reformieren, daß, bei möglichst frühzeitiger Einführung des Funktionsbegriffes, endlich auch, auf vorwiegend geometrische Anschauungen gestützt, die einfachsten Sätze der Differential- und Integralrechnung durchgenommen werden. Wie berechtigt diese Forderung ist, werden am besten diejenigen fühlen, welche während ihres Fachstudiums oder vielmehr meist erst nach Beendigung desselben das Bedürfnis nach weiterer mathematischer Ausbildung empfinden und die sich nun erst auf mehr oder weniger mühsame Weise in die Elemente der ihnen notwendigen höheren mathematischen Disziplinen einzuarbeiten genötigt sind. Einige Worte nebst Literaturangaben über die erwähnten Reformvorschläge finden sich bei *Voss* [89], S. 115—117; den ersten und, wie mir scheint, glänzend gelungenen Versuch, sie in die Praxis umzusetzen, bildet das Lehrbuch von *Behrendsen* und *Götting* [85], welches seiner ganzen Anlage nach von den herkömmlichen Mittelschullehrbüchern so weit abweicht, daß es selbst dem, der im Prinzip darin nichts Neues findet, sehr viel Interessantes bietet

Skizze fast ausschließlich elementare Methoden berücksichtigt, zweckmäßig, an dieser Stelle einige einschlägige Werke zu erwähnen[1]:

73. *Nernst W.* und *Schoenflies A.*, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. *(Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, mit Beispielen aus der Chemie und Physik. Enthält eine analytisch-geometrische Einleitung und eine auch die Elementarmathematik umfassende Formelsammlung mit kurzen Abschnitten über Permutationen, Wahrscheinlichkeitsrechnung.)*

74. *Burkhardt H.*, Vorlesungen über die Elemente der Differential- und Integralrechnung und ihre Anwendung zur Beschreibung von Naturerscheinungen. Teubners Verlag, 1907. *(Angenehm geschriebenes, von vereinzelten Unklarheiten abgesehen leicht verständliches Buch. Mit einigen Beispielen aus der Physik und Chemie. Enthält auch einiges über Interpolation.)*

75. *Michaelis L.*, Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker. Berlin. Springer 1912. *(Speziell für Biologen bestimmtes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, welches nach einem die Hauptpunkte der Elementarmathematik rekapitulierenden Abschnitte auf dem Wege der analytischen Geometrie allmählich in sein eigentliches Gebiet einführt. Enthält eine kurze Erläuterung der Fourierschen Reihe.[2]) Sehr handliches Werk, von mäßigem Umfang [250 S.], leicht lesbar, mit Beispielen und vielen Figuren.)*

76. *Salpeter J.*, Einführung in die höhere Mathematik für Naturforscher und Ärzte. Jena, Fischer, 1913. *(Mit zahlreichen Figuren versehenes Lehrbuch, mit Beispielen aus verschiedenen Gebieten der organischen und anorganischen Naturwissenschaften.)*

(Siehe ferner [85]).

II. Wahrscheinlichkeitsrechnung und ihre Weiterbildung.

77. *Meissner O.*, Wahrscheinlichkeitsrechnung nebst Anwendungen. Mathematische Bibliothek 4. Teubners Verlag, 1912. *(Allgemein verständliche erste Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung, Ausgleichungsrechnung und Kollektivmaßlehre, 64 S.)*

78. † *Weitbrecht Wilh.*, Ausgleichungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. I. Teil. Ableitung der grundlegenden Sätze und Formeln. Sammlung *Göschen*, Nr. 302. *(Kurzgefaßte Darstellung des Gesamtgebietes der Ausgleichungsrechnung.) (Der II. Teil enthält Beispiele aus der Geodäsie.)*

79. † *Bruns H.*, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kollektivmaßlehre. Teubners Verlag, 1906.

80. † *Czuber E.*, Wahrscheinlichkeitsrechnung und ihre Anwendung etc. Bd. I. Wahrscheinlichkeitstheorie. Fehlerausgleichung. Kollektivmaßlehre. Teubners Verlag, 1908.

81. † *Fechner G. Th.*, Kollektivmaßlehre. Im Auftrag der königlich sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften herausgegeben von *Gottl. Friedr. Lipps*. Leipzig, Engelmann, 1897.

82. † *v. Bortkewitsch L.*, Das Gesetz der kleinen Zahlen. Teubners Verlag, 1898.

83. *Exner F. M.*, Über die Korrelationsmethode. Jena, Gustav Fischer, 1913. (Sonderabdr. a. d. Naturw. Wochenschr.)

84. † *Steinhauser A.*, Die Lehre von der Aufstellung empirischer Formeln mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate für Mathematiker, Physiker, Techniker.

---

[1]) Es ist von einigem Interesse, zu beachten, wie die vier im folgenden in der Reihenfolge ihres Erscheinens angeführten Werke ihre Aufgabe auffassen. Die beiden ersten sprechen zwar in ihren Untertiteln von „Naturwissenschaften“ und „Naturerscheinungen“, berücksichtigen aber bloß die anorganische Natur, während das dritte sich an einen vorwiegend, das vierte an einen ausschließlich biologischen Leserkreis wendet.

[2]) Eine für Nicht-Mathematiker bestimmte Anleitung zur Kurvenanalyse nach *Fourier*schen Reihen hat *Poirot* ([42] S. 155—224) geliefert.

Teubners Verlag, 1889. *(Möglichst elementar gehaltenes, von vereinzelten stilistischen Härten abgesehen leicht lesbares Buch, das auf alle in Betracht kommenden Fragen erschöpfend Auskunft gibt, so daß es als Anleitung für die Berechnung von Formeln aus Beobachtungsresultaten sehr verwendbar ist.)*

Ein die Kombinatorik, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Ausgleichungsrechnung und Kollektivmaßlehre umfassendes Werk, das die Mitte zwischen den elementaren Einführungen und den ausführlichen Lehrbüchern hielte und besonders die Anwendung der genannten Disziplinen in den biologischen Wissenschaften berücksichtigte, von etwa dem Umfange und der Art der Darstellung wie die unter I genannten Bücher, gibt es nicht.

III. Elementarmathematik und anderes.

85. *Behrendsen O.* und *Götting E.*, Lehrbuch der Mathematik nach modernen Grundsätzen. Teubners Verlag. (Unterstufe [2. Aufl.] und Oberstufe in zwei Ausgaben; Ausgabe B ist die reichhaltigere.) *(Für den Mittelschulunterricht bestimmtes Lehrbuch der Elementarmathematik, welches den „Funktionsbegriff und alles, was damit zusammenhängt, also graphische Darstellung, geometrische Methoden, Differential- und Integralrechnung mit dem übrigen Lehrstoff von Anfang an verquickt und verschmilzt".[1]) Behandelt [Oberstufe] auch die Trigonometrie und analytische Geometrie, sowie in einem eigenen Abschnitte [92 S.] die Elemente der Differential- und Integralrechnung, ferner die Elemente der neueren Geometrie. Stellt sich ganz auf den Anfang des Anfängers, übertrifft jedoch nicht nur durch die hierdurch bedingte Art der Darstellung, sondern auch durch die Fülle des behandelten Stoffes die anderen, ebenfalls die Reformvorschläge [siehe S. 669, Anm. [1])] berücksichtigenden, in den letzten Jahren erschienenen Lehrbücher und ist als Nachschlagbuch über Fragen der Elementarmathematik — in etwas weiterem Sinne gefaßt, als bisher im Mittelschulunterricht gebräuchlich — außerordentlich empfehlenswert.)*

Ähnliche Ziele verfolgen die beiden folgenden Werke, welche ihr Gebiet aber im Verhältnis zum vorhergehenden insofern einschränken, als sie einige der in jenem behandelten Gebiete überhaupt unberücksichtigt lassen oder sie nur andeutungsweise streifen, dafür aber in manchen Einzelheiten wieder über jenes hinausreichen (z. B. [86] durch sehr eingehende und interessante Behandlung der Lehre von den Gleichungen) und überhaupt, wenn auch nichts voraussetzend, für Leser berechnet sind, welche die erste Grundlage der Mathematik bereits einmal kennen gelernt haben.

86. *Borel É.*, Elemente der Mathematik. Deutsche Ausgabe von *Paul Stäckel*. I. Bd.: Aritkmetik und Algebra, II. Bd.: Geometrie. Teubners Verlag, 1908/1909. *(Zunächst ebenfalls für den Mittelschulunterricht, aber für den Lehrer bestimmtes Werk, das auch als Nachschlagbuch für den Nichtmathematiker[2]) gedacht ist, der sich etwa zur Einführung in die höhere Mathematik eine geeignete Grundlage schaffen will. Leitet infolgedessen bis hart an die Schwelle der Infinitesimalrechnung, ohne deren Gebiet selbst zu betreten. Der zweite Band enthält Planimetrie und Stereometrie in eigenartiger Anordnung und Behandlung. [Trigonometrie und analytische Geometrie werden nicht berücksichtigt.] In beiden Bänden zahlreiche Beispiele, deren Lösungen als gesonderte Heftchen kürzlich erschienen sind.)*

87. *Tannery J.*, Elemente der Mathematik. Deutsche Ausgabe von *Klaess*. Teubners Verlag, 1909. *(Sehr knapp gefaßtes[3]) Lehrbuch, das die Grundbegriffe voraussetzend und kurz rekapitulierend auf vorwiegend geometrischem Wege [analytische Geo-*

---

[1]) Aus dem Vorwort zur 1. Auflage.

[2]) Als solches sich auch durch den Besitz eines genau gearbeiteten alphabetischen Sachregisters — fehlt leider bei den beiden anderen Lehrbüchern — erweisend.

[3]) 319 Seiten Text, nebst einem 20 Seiten umfassenden geschichtlichen Anhang von *Paul Tannery*.

metrie, Kurvenkonstruktion] bis in die Elemente der Integralrechnung und der Lehre von den Grenzwerten einführt, ohne auf deren Methoden selbst einzugehen.)

88. *Sporer B.*, Niedere Analysis. Sammlung *Göschen*, Nr. 53. *(Enthält unter anderm eine kurze Darstellung der Kombinationslehre, einiges über Reihen, sowie eine elementar gehaltene Anleitung zur Ausführung von Interpolationen.*[1]*)*

89. *Voss A.*, Über das Wesen der Mathematik. 2. Aufl., 1913, Teubner (Lit.!). *(Enthält nichts, was mit unseren Ausführungen irgendwie zusammenhinge, gewährt aber dem Nichtmathematiker so viel Einblicke in weniger bekannte Gebiete der Mathematik, daß, abgesehen von dem geradezu ästhetischen Genusse, den die Lektüre des Buches bietet, vielleicht mancher Leser irgendwelche Anregungen empfangen würde, die einmal für die organischen Naturwissenschaften Bedeutung haben könnten.)*

90. *Crelle A. L.*, Rechentafeln. Neue Ausgabe besorgt von *O. Seeliger*, Berlin, G. Reimer. 1914.

Physikalische Lehr- und Nachschlagsbücher.

Experimentalphysik in elementarer Darstellung:

91. *Berliner A.*, Lehrbuch der Experimentalphysik in elementarer Darstellung. Gustav Fischer, 1911. *(Fassung sehr einfach und ausführlich, weshalb das Buch etwas umfangreich [772 Seiten Text] ist.)*

92. *Lecher E.*, Lehrbuch der Physik für Mediziner und Biologen. Teubner 1912. *(Bei knapper Fassung [437 Seiten Text] reichhaltiges, leicht verständliches Lehrbuch, das überall auf die praktischen Anwendungen der vorgetragenen Lehren in den biologischen Wissenschaften [besonders in der Medizin] hinweist.)*

Eine Ergänzung der Physik-Lehrbücher, weil die von jenen nicht behandelten, für den Mediziner (und, wie hinzugesetzt werden darf, wohl auch manchen Biologen anderer Richtung) wichtigen Gebiete vorführend, bildet:

93. *Fischer O.*, Medizinische Physik. Leipzig, Hirzel 1913. *(Sehr ausführliche und umfangreiche [1120 S.] elementare Darstellung der Bewegungslehre und Muskelmechanik*[2]*), der Akustik des Gehörorgans und der Sprechwerkzeuge sowie der Optik des Auges und einiger oft angewendeter Instrumente.)*

Will ein moderner Ersatz für folgendes ältere Werk sein:

94. *Fick A.*, Die medizinische Physik. Vieweg, Braunschweig 1885 (3. Aufl.; die 1. Aufl. war 1856 erschienen).

Einen kurzen Abriß der Elastizitäts- und Festigkeitslehre bietet:

95. † *Hauber W.*, Festigkeitslehre. Samml. *Göschen*, 288 (Lit.!).
(S. auch *Triepel* [62], S. 1—78.)

Zur Ausführung physikalischer Messungen bietet die beste Anleitung:

96. † *Kohlrausch F.*, Lehrbuch der praktischen Physik. Teubners Verlag. (Lit.!), oder das kleinere, elementar gefaßte, im selben Verlag erschienene Werk desselben Verfassers:

97. — —, Kleiner Leitfaden der praktischen Physik.

[1]) Ausführliche Werke über die genannten Materien: *Netto E.*, Lehrbuch der Kombinatorik. Teubner, 1901. — *Runge C.*, Theorie und Praxis der Reihen. Sammlung *Schubert*, Bd. XIV. — *Seliwanoff D.*, Lehrbuch der Differenzenrechnung. Teubner, 1904.

[2]) Vgl. auch [14].

Register.

Die [illegible] Z[illegible]

F.

G.

H.

L.

M.

N.

T.

Druck von Gottlieb Gistel & Cie., Wien, III., Münzgasse 6.

PROPERTY LIBRARY
N. C. State College

